

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/021691 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00, C09K 11/59
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08959
- (22) 国際出願日: 2002年9月3日 (03.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-265540 2001年9月3日 (03.09.2001) JP
特願2001-381368 2001年12月14日 (14.12.2001) JP
特願2001-381369 2001年12月14日 (14.12.2001) JP
特願2001-381370 2001年12月14日 (14.12.2001) JP

(IWAMA, Katsuaki) [JP/JP]; 〒565-0851 大阪府吹田市千里山西4-39-E604 Osaka (JP). 北原博実 (KITAHARA, Hiromi) [JP/JP]; 〒899-2501 鹿児島県日置郡伊集院町下谷口623 Kagoshima (JP). 池田忠昭 (IKEDA, Tadaaki) [JP/JP]; 〒899-2503 鹿児島県日置郡伊集院町妙円寺1-73-16 Kagoshima (JP). 亀井英徳 (KAMEI, Hidenori) [JP/JP]; 〒819-0013 福岡県福岡市西区愛宕浜2-3-4-501 Fukuoka (JP). 花田康行 (HANADA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒814-0001 福岡県福岡市早良区百道浜4-31-10-903 Fukuoka (JP). 坂上恵 (SAKANOU, Kei) [JP/JP]; 〒812-8531 福岡県福岡市博多区美野島4-1-62 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 前田弘, 外(MAEDA, Hiroshi et al.); 〒550-0004 大阪府大阪市西区鞠本町1丁目4番8号 太平ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

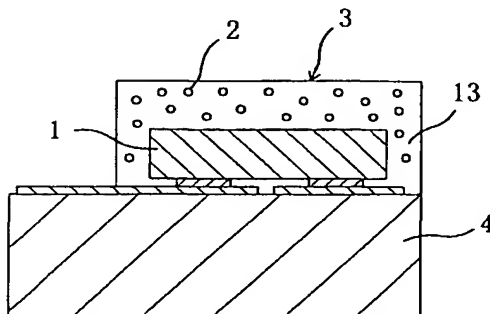
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田俊秀 (MAEDA, Toshihide) [JP/JP]; 〒891-1204 鹿児島県鹿児島市花野光が丘2-52-8 Kagoshima (JP). 大塩祥三 (OSHIO, Shozo) [JP/JP]; 〒573-1106 大阪府枚方市町楠葉1-13-20-401 Osaka (JP). 岩間克昭

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, LIGHT EMITTING APPARATUS AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体発光デバイス、発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法



(57) Abstract: A semiconductor light emitting device which is a chip type semiconductor light emitting device comprising a substrate (4), a blue LED (1) mounted on the substrate (4), and a phosphor layer (3) encapsulating the blue LED (1) and consisting of a mixture of yellow phosphor particles (2) and a base material (13) (translucent resin). Yellow phosphor particle (2), which absorb a blue light emitted from the blue LED (1) and emit fluorescence having an emission peak in a wavelength region of at least 550 nm and up to 600 nm, are silicate phosphors each mainly consisting of a compound represented by a chemical formula $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq a1 \leq 0.3$, $0 \leq b1 \leq 0.8$, $0 < x < 1$). Being easy to disperse into resin almost uniformly, the silicate phosphor particles produce a satisfactory white light.



(57) 要約:

半導体発光デバイスは、基板 4 と、基板 4 の上に搭載された青色 LED 1 と、青色 LED 1 の周囲を封止する、黄色系蛍光体粒子 2 及び母材 13（透光性樹脂）の混合体からなる蛍光体層 3 とを備えたチップ型の半導体発光デバイスである。黄色系蛍光体粒子 2 は、青色 LED 1 が放つ青色光を吸収して 550 nm 以上で 600 nm 以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つものであって、化学式 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ （ $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ ）で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である。この珪酸塩蛍光体の粒子は、樹脂中にほぼ均一に分散しやすいので、良好な白色光が得られる。

明細書

半導体発光デバイス、発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法

技術分野

本発明は、青色発光ダイオード（以後、青色LEDという）と黄色系蛍光体を組み合わせて白色光を放つ半導体発光デバイス、半導体発光デバイスを用いた発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

従来より、波長400nm以上で530nm以下の青色の波長領域に主発光ピークを有する青色LED（厳密には青色LEDチップ）と、この青色LEDが放つ青色光を吸収して、緑色から黄色に至る可視波長範囲内（ほぼ530nmから580nmまでの範囲）に発光ピークを有する蛍光を放つ無機蛍光体（以下、単に「蛍光体」という）を含む蛍光体層とを組み合わせる半導体発光デバイスが知られている。以下、この明細書においては、蛍光体を励起するLEDの光を「励起光」といい、そのスペクトルを「励起光スペクトル」といい、その強度のピークを「励起光ピーク」という。

このような半導体発光デバイスとしては、例えば、特許第2927279号公報、特開平10-163535号公報、特開2000-208822号公報、特開2000-244021号公報などに開示される半導体発光デバイスがある。

特許第2927279号公報には、窒化ガリウム系化合物半導体を発光層とし、400nm以上で530nm以下の波長範囲に発光ピークを有する青色LEDと、 $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ 蛍光体（ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、REはY、Gdから選択される少なくとも1つの希土類元素）（以下、「YAG系蛍光体」という）とを組み合わせる半導体発光デバイスが開示されている。

上記YAG系蛍光体は、青色LEDが放つ青色光（励起光）の下で580nm付近にピークを有する高効率の発光（黄色光）を放つため、上記特許公報では、青色LEDが放つ青色光とYAG系蛍光体が放つ発光の加色によって、半導体発

光デバイスが白色光を放つ白色半導体発光デバイスになることが記載されている。

また、特開平10-163535号公報には、青色又は青紫色のLEDと、このLEDの発光を吸収して可視域に発光する一種または二種以上の蛍光体とを組み合わせた白色半導体発光デバイスが開示されている。蛍光体としては、(Zn, Cd)Sを蛍光体母体とする、青色、緑色、黄色、橙色、赤色蛍光体および(Y, Gd): (Al, Ga)₅O₁₂: Ce, Eu蛍光体が開示されている。なお、上記(Y, Gd): (Al, Ga)₅O₁₂: Ce, Eu蛍光体も、学術的にはYAG系蛍光体と見なされる蛍光体である。

また、特開平10-163535号公報には、青色LEDとYAG系蛍光体の加色によって、発光色のCIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲内となるようにした白色半導体発光デバイスが開示されている。

さらに、特開2000-208822号公報、特開2000-244021号公報にも、青色LEDとYAG系蛍光体とを組み合わせた白色半導体発光デバイスが開示されている。特開2000-244021号公報では、白色半導体発光デバイスが放つ白色光のうちの赤色領域の光束不足を補償するために、YAG系蛍光体だけでなく、ユーロピウムで活性化された硫化ストロンチウム(SrS: Eu)赤色蛍光体も用いた半導体発光デバイスが開示されている。

なお、従来のYAG系蛍光体では、組成、特にYAG系蛍光体を構成するY(イットリウム)原子に対するGd(ガドリウム)原子の置換量や発光中心となるCe³⁺の添加量、周囲温度によって、主発光ピーク波長が、530nm~590nm程度の間で変化することが知られ、Gd置換量や発光中心となるCe³⁺の添加量の増加、あるいは、周囲温度の上昇とともに、発光ピーク波長が長波長側にシフトすることが知られている(例えば、蛍光体ハンドブック: オーム社や、文献(R. Mach et al and G.O. Mueller: Proceedings of SPIE Vol. 3938(2000) pp. 30-41) 参照)。ただし、Gd原子はY原子よりも重いため、Gd原子の置換量が増すにつれて、YAG系蛍光体の真比重は増加する。

なお、Gd原子を全く含まないY₃Al₅O₁₂: Ce³⁺蛍光体(Yに対するC

e 置換量：0.1～2%）の真比重は4.15～4.55であることが知られ、その室温における発光ピーク波長は、530nm（真比重が4.15の蛍光体）から557nm（真比重が4.55の蛍光体）までの間の波長範囲付近（緑色～黄色系の波長領域）にあることも知られている（Phosphor Index（日亜化学工業（株））、および、Philips 社カタログ抜粋）。

ここで、半導体発光デバイスが放つ光、特に白色系光の光色の制御に関して簡単に説明すると、これまで、主に以下の3通りの方法で光色の制御がなされていた。

- ① 青色LEDが放つ青色光とYAG系蛍光体が放つ黄色系光の出力割合を変えることによって所望の光色を得る方法。
- ② 青色LEDが放つ青色光の色調を変えることによって、所望の光色を得る方法。
- ③ 蛍光体の組成やCe³⁺発光中心添加量を変え、YAG系蛍光体が放つ黄色系光の色調を変えることによって、所望の光色を得る方法。

このように、青色LEDと蛍光体とを組み合わせ、青色LEDが放つ青色光と蛍光体が放つ発光の混色光を得る従来の殆ど全ての半導体発光デバイスは、蛍光体としてYAG系蛍光体が用いられている。

なお、上記の特許公報、公開特許公報では、マウント・リードに設けたカップ部に青色LEDを導通搭載するとともに、上記カップ内にYAG系蛍光体を内在させた樹脂からなる蛍光体層を設けた構造の半導体発光デバイスや、筐体内に青色LEDを配置するとともに、上記筐体内にYAG系蛍光体を内在させた樹脂からなる蛍光体層を設けた構造の半導体発光デバイスや、サブマウント素子の上にフリップチップ型の青色LEDを導通搭載するとともに、YAG系蛍光体を内在させる蛍光体層を兼ねる樹脂のパッケージによってフリップチップ型の青色LEDを封止した構造の半導体発光デバイスなどが記載されている。

このような半導体発光デバイスは、照明装置や表示装置などの発光装置用として需要の多い、白色発光を得ることのできる半導体発光デバイスとして知られるものである。

一方、YAG系蛍光体以外の無機化合物の蛍光体をLEDと組み合わせた半導

体発光デバイスも、従来から一部知られている。例えば、特開 2001-143869 号公報には、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体などの珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスが記載されている。

また、この特開 2001-143869 号公報では、LED の発光の好ましい波長領域は 430 nm 以下、特に 400～430 nm の範囲が好ましいとされている。また、同公報に記載の実施例においても、343～405 nm の波長領域の発光を放つ LED を用いた半導体発光デバイスが記載されている。さらに、同公報では、いずれの珪酸塩蛍光体に関し緑色蛍光体としての応用例だけでなく、無機化合物からなる無機 LED よりも有機 LED を用いることが発光効率の点から好ましいと記載されている。

すなわち、上記特開 2001-143869 号公報に記載の発明は、近紫外光を放つ LED と、赤、緑、青の発光を放つ無機化合物の蛍光体とを組み合わせる半導体発光デバイスに関する発明といえるものである。

ここで、珪酸塩蛍光体について説明すると、従来、 $(\text{Sr}_{1-a-b-x}\text{Ba}_a\text{Ca}_b\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ （ただし、 a, b, x は、各々、 $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < x < 1$ を満足する数値）の化学式で表される珪酸塩蛍光体が知られている。この珪酸塩蛍光体は、蛍光ランプ用の蛍光体として検討がなされた蛍光体であり、 $\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Ca}$ の組成を変えることによって、発光のピーク波長が 505 nm 以上 598 nm 以下程度の範囲内で変化する蛍光体であることが知られている。さらに、珪酸塩蛍光体は、170～350 nm の範囲内の光照射のもとで比較的高効率の発光を示す蛍光体であることも、文献 (J. Electrochemical Soc. Vol. 115, No. 11 (1968) pp. 1181-1184)、または文献 (Fluorescent Lamp Phosphors, Kith H. Butler, The Pennsylvania State University Press (1980) pp. 270-279) などに開示されている。

しかしながら、上記珪酸塩蛍光体に関する文献には、珪酸塩蛍光体が 350 nm よりも長い波長領域、特に、430 nm を超え 500 nm 以下の青色の波長領域でさえ高効率の発光を示すことに関する記載は全くない。このため、珪酸塩蛍

光体が上記の青色の波長領域、とりわけ450～470nm付近の色純度の良い青色光による励起によって550nm以上600nm以下の黄緑色から橙色の波長領域、とりわけYAG系蛍光体と同様の黄色の発光を放つ蛍光体としても機能しうことは、これまで知られていなかった。

以下、青色LEDとYAG系蛍光体とを組み合わせる半導体発光デバイスについて再び説明する。上記特許第2927279号公報、特開平10-163535号公報、特開2000-208822号公報、特開2000-244021号公報などでは、半導体発光デバイスにおける蛍光体層の厚みや製造方法に関する事項も開示されている。

例えば、特許第2927279号公報をはじめとする同一出願人の公開特許公報においては、蛍光体層の母材として用いるエポキシ樹脂中にYAG系蛍光体を混合分散させたものを、LEDチップが搭載されたマウント・リードに設けられたカップ部や樹脂製筐体の収納部に流し込み、エポキシ樹脂を硬化させる手法（注入法）により、LEDチップ上にYAG系蛍光体を含むコーティング部を形成することが記載されている。そして、これらの公報には、YAG系蛍光体を含有するコーティング部の厚みを100～400 μ mにする旨の記載がある。

また、特開2000-208822号公報をはじめとする同一出願人の公開特許公報では、YAG系蛍光体をエポキシ樹脂中に混合分散してなる蛍光体ペーストをLEDチップの実装面を除く周囲に塗布し、ペーストを硬化させてなる蛍光体層を、LEDを被覆するパッケージとして形成する手法が開示されている。これらの公報には、YAG系蛍光体を含有するパッケージ、すなわち蛍光体層の厚みを20～110 μ mにする旨の記載がある。このとき、蛍光体ペーストをLEDチップの実装面を除く周囲に塗布する方法として、フォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、転写法が用いられている。

図7は、従来の注入法により形成されたチップタイプの半導体発光デバイスの一例を示す断面図である。同図に示すように、この従来の半導体発光デバイスは、筐体8と、筐体8内に配置された青色LED1と、筐体8内における青色LED1の周囲を覆い黄色系蛍光体粒子と樹脂との混練物からなるYAG系蛍光体層3と、筐体8内におけるYAG系蛍光体層3を覆う上部コーティング部10とを

備えている。

図 9 は、図 7 に示した状態の半導体発光デバイスのコーティング部 10 の断面構造を示す電子顕微鏡写真図である。図 10 は、筐体 8 近傍の拡大図を示す電子顕微鏡写真図である。本発明者らの実験の限りでは、上述の注入法によって蛍光体層を形成した場合には、図 7、図 9 及び図 10 の電子顕微鏡写真に示すように、コーティング部を形成している間に、コーティング部は、おおむね YAG 系蛍光体を高密度に含む蛍光体層 3 と、YAG 系蛍光体をほとんど含まない上部コーティング層 10 とに分かれる。その主な原因は、YAG 系蛍光体と樹脂との比重差に起因して、YAG 系蛍光体粒子 9 が重力によってコーティング部の底部に沈積することにある。つまり、得られる実質的な蛍光体層 3 は、YAG 系蛍光体粒子 9 がエポキシ樹脂（母材）の全体に亘って散在した構造のものではなく、YAG 系蛍光体粒子 9 同士が接触して母材中に偏在し、コーティング部の底部に沈積して内在するものとなる。ここで、散在した状態とは、蛍光体粒子が蛍光体層中に万遍なく均一に分散している状態をいう。蛍光体層 3 の実質厚みは、上部コーティング部 10 の厚みよりも薄く、10～70 μm となる。

なお、コーティング部中の YAG 系蛍光体粒子の分布については、例えば再公表特許 WO 98/05078 号に、「フォトルミネッセンス蛍光体の分布は、フォトルミネッセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度やフォトルミネッセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整することによって種々の分布を実現でき・・・」の記載があり、母材中に YAG 系蛍光体粒子が均一に散点した構造を有する蛍光体層の形成の可能性も示唆されているが、実際に YAG 系蛍光体と開示の樹脂類（エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン）を用いた上記注入法でのこの実現は、本発明者らの追試実験では不可能であった。念のために、特許第 2927279 号公報の出願人により製品化されている半導体発光デバイスを入手し、蛍光体層の断面構造を評価したが、蛍光体層は、YAG 系蛍光体粒子が母材中の全体に亘って均一に散在した構造のものではなく、図 9 に示されているような蛍光体層、すなわち、YAG 系蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在し、蛍光体層がコーティング部の底部に沈積して形成されたものとなっていた。また、蛍光体層の実質厚みは図 9 の電子顕微鏡写真を示すように、約 70 μm であった。

また、前述のフォトリソグラフィ法や転写法を用いて蛍光体層を塗布し、パッケージとしての蛍光体層を形成する方法においても、蛍光体層形成中に重力によってYAG系蛍光体粒子がコーティング部の底部に沈積する。したがって、得られる実質的な蛍光体層は、YAG系蛍光体粒子が母材中の全体に亘って散在する状態ではなくなり、パッケージ中での蛍光体粒子の分布には分布むらが生じる。また、スクリーン印刷法を用いて、パッケージとしての蛍光体層を形成すると、YAG系蛍光体粒子の沈積は緩和されて母材中の全体に亘って散在する構造に近い状態になるものの、蛍光体粒子の分布むらは依然として認められる。また、形成された蛍光体層は発光性能が低いものとなる。

このように、従来の半導体発光デバイスには、蛍光体層中でYAG系蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在したものが多く、蛍光体層中に蛍光体粒子の分布むらが認められる傾向にあった。以上説明した、従来の半導体発光デバイスの蛍光体層に関してまとめると、用いる蛍光体はYAG系蛍光体であり、その実質厚みは10～70 μm 、多くは10～30 μm であった。また、蛍光体層は、母体として用いる樹脂中にYAG系蛍光体を混合分散したもの（蛍光体ペースト）を硬化して形成されていた。

次に、上述の半導体発光デバイスの蛍光体層の構造と色むらとの関係及び従来の色むら抑制方法について説明する。

青色LEDと蛍光体とを組み合わせる半導体発光デバイスにおいて、従来から発光色の色むらが問題視され、これを抑制するための各種取り組みがなされている。その大半は、YAG系蛍光体粒子の形状、粒子サイズ、粒度分布の最適化、蛍光体を内在させる母材の選択、蛍光体ペーストの粘度の調整や乾燥条件の最適化など、製造ノウハウによるものである。

一方、製造ノウハウではなく、蛍光体層などの構造を根本的に改善するための具体的な提案もなされている。例えば、特開平11-31845号公報には、LEDチップの上にエポキシ樹脂を接着剤として塗布した後、この接着剤上にYAG系蛍光体粒子を付着させ、さらに、ガス吹きつけによって過剰に付着したYAG系蛍光体粒子を吹き飛ばす手法によって、YAG系蛍光体層の厚みを均一化し、半導体発光デバイスの発光の色むらを抑制する方法が記載されている。また、

特開 2000-208822 号公報には、青色 LED の実装面を除く周囲に、蛍光体層（光透過性の波長変換層）を、青色 LED を被覆するパッケージとして形成し、青色 LED の外側輪郭面からのパッケージの厚さが発光方向の全方位でほぼ等しくなるようにして、蛍光体層の厚みを均一化して色むらを抑制する方法が記載されている。また、特開 2001-177158 号公報には、蛍光体層の表面を、主光取出し面と平行になるように研磨創成する方法も記載されている。

解決課題

既に説明したように、従来の半導体発光デバイスにあっては、黄色系蛍光体として YAG 系蛍光体を用いることに起因して、蛍光体層形成中に YAG 系の蛍光体粒子が重力によってコーティング部の底部に沈積するので、コーティング層は、蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在する蛍光体層と、YAG 系蛍光体をほとんど含まない上部コーティング層とに分かれる。また、YAG 系蛍光体粒子同士が接触するほどでなくとも、母材中で蛍光体粒子の分布むらが大きな蛍光体層となる。この原因は必ずしも明確ではないが、少なくとも、蛍光体と母材との比重差が一因となって生じるものである。

なお、蛍光体の組成によって若干異なるものの、先に説明したように、Gd 原子を全く含まない $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体（Y に対する Ce 置換量：0.1～2%、室温における主発光ピーク波長：530～557 nm）の真比重は 4.15～4.55 であるものの、発明者らの評価によれば、良好な黄色系光を得るために、Y の一部が Gd によって置換された、少なくとも $(Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 蛍光体（主発光ピーク波長：565 nm）の真比重の測定結果は 4.98 であり、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体の一部が Gd によって置換された蛍光体は、いずれも、4.65 を超える重いものであった（図 48 参照）。

なお、上記（Zn, Cd）S を蛍光体母体とする硫化物蛍光体は、Cd を含むことによって 560 nm 程度以上の波長域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち得る蛍光体であり（例えば、蛍光体ハンドブック、蛍光体同学会編、オーム社、248 頁参照）、真比重は 4.13 程度と軽いことが知られている（Phosphor

Index（日亜化学工業（株））参照）。但し、青色光（励起光）の照射による発光効率が低いだけでなく、有害なCdを含むために、製造・取り扱い・保管などが極めて困難である。

このように、従来の半導体発光デバイスは、蛍光体層中において蛍光体粒子の分布むらがあるために、発光にむらが生じ、製品歩留まりが低いという不具合があった。この発光むらの不具合は、YAG系蛍光体を用いて構成された従来の半導体発光デバイスに共通して存在しており、赤色光の不足を補償するために赤色蛍光体をさらに用いた半導体発光デバイスや、視感度を高めるために緑色蛍光体をさらに用いた半導体発光デバイスにおいても存在している。

また、従来の半導体発光デバイスには、別の視点からみた不具合もあった。従来の半導体発光デバイスのうち、蛍光体粒子同士が接触して偏在する蛍光体層を有するものでは、蛍光体層が青色LEDの青色光を吸収して減衰させやすく、その結果、LEDの青色光とYAG系蛍光体の黄色系光との加色により得られる白色系光の光束が不足するという不具合があった。

また、YAG系蛍光体は、青色LEDが放つ410nm以上で530nm以下の範囲にある青色光の照射を受けて、青色光を高い変換効率で550nm以上で600nm以下の範囲にある黄色系の光に変換する青色光励起蛍光体（青色光で励起される蛍光体）である。このために、このようなYAG系蛍光体を用いて構成された従来の白色半導体発光デバイスにあっては、変換効率の高いYAG系蛍光体の使用量が少なくて済むために、蛍光体層の実質厚みは10～70μm、実用的な半導体発光デバイスの多くでは10～30μmと薄い蛍光体層となっている。YAG系蛍光体粒子の大きさ（中心粒径）がおおよそ5～20μmであり、蛍光体層の実質厚みが薄い場合には、たかだか数個～十数個の粒子によって蛍光体層の厚みを実質的に確保されているために、蛍光体層の表面に生じるわずかな表面凹凸による影響が大きく、発光むらが大きくなる。これに対し、YAG系蛍光体の蛍光体濃度（蛍光体重量／（蛍光体重量＋樹脂重量））を通常5～10重量%よりも下げ、5重量%未満にして蛍光体層の実質厚みを厚くしようとすると、半導体発光デバイスの配光特性が悪くなる。

このような色むらの抑制に関して、従来様々な考案がなされてきたが、未だ十

分な解決策は見出されておらず、半導体発光デバイスの製品歩留まりが低いという問題を抱えたままであるのが実状である。また、色むらの問題だけでなく、YAG系蛍光体の黄色系光の発光ピーク波長が、約550nm以上で590nm以下の範囲内に限定されるために、上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの光の色表現範囲が狭いという、色制御上の困難性もあった。これは、半導体発光デバイスの放つ光の色が、青色LEDが放つ青色光と、YAG系蛍光体が放つ黄色系光との加色によって決定されることによる。

また、このような従来の半導体発光デバイスを用いた発光装置にあっては、発光装置においても色むらが発生しやすいという問題や、これに起因して発光装置の製品歩留まりが低いという問題があった。また、半導体発光デバイスの製品歩留まりが低いことから、発光装置の製造コストが高くなるという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、青色発光素子と蛍光体とを組み合わせる半導体発光デバイスの色むらを抑制し、色むらが少ない半導体発光デバイスや半導体発光装置、特に従来のYAG系蛍光体と青色発光素子とを組み合わせた白色半導体発光デバイスと同等以上の高い光束を示す白色半導体発光デバイスおよび色むらが少なく高光束の発光装置を提供することにある。

本発明の半導体発光デバイスは、光取り出し面を有し、該光取り出し面から青色光を放つ少なくとも1つの青色発光素子と、上記青色発光素子の少なくとも上記光取り出し部を覆うように設けられ、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ、黄色系蛍光体を含む蛍光体層とを備えている半導体発光デバイスであって、上記黄色系蛍光体は、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体である。

ここで、上記青色発光素子は、良好な白色光を放つ半導体発光デバイスを得ることができる観点から、430nmを超え500nm以下、好ましくは440nm

m以上490nm以下、さらに好ましくは450nm以上480nm以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子であることが望ましい。また、上記黄色系蛍光体は、550nm以上600nm以下、好ましくは560nm以上590nm以下、さらに好ましくは565nm以上585nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体であることが望ましい。

また、上記化学式における a_1 、 b_1 、 x の数値は、蛍光体の熱に対する結晶の安定性、発光特性の耐熱性、黄色系発光の発光強度、および光色の観点から好ましくは、各々、 $0 < a_1 \leq 0.2$ 、 $0 < b_1 \leq 0.7$ 、 $0.005 < x < 0.1$ であり、さらに好ましくは、各々、 $0 < a_1 \leq 0.15$ 、 $0 < b_1 \leq 0.6$ 、 $0.01 < x < 0.05$ であり、最も好ましくは、各々、 $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq b_1 \leq 0.05$ 、 $0.01 < x \leq 0.02$ である。

図8は、珪酸塩蛍光体及びYAG系蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを示す図である。図8に示すように、珪酸塩蛍光体は、250～300nm付近に励起光ピークを有し、100～500nmの広い波長範囲内の光を吸収して、550～600nmの黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体であるので、上記青色発光素子と組み合わせると、青色発光素子の青色光と黄色系蛍光体の蛍光の加色による光を放つ半導体発光デバイスになる。

ここで、上記珪酸塩蛍光体の組成範囲と結晶構造および発光色との関係、黄色系発光を放つ上記珪酸塩蛍光体の特性などについてさらに詳しく説明すると、以下の通りである。第1に、上記珪酸塩蛍光体の化学式における a_1 と b_1 の数値が、いずれも0に近い場合には、単斜晶系の珪酸塩蛍光体、あるいは、斜方晶系と単斜晶系が混在した珪酸塩蛍光体になりやすくなる。第2に、 a_1 の数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれ、 b_1 の数値が0に近い場合には Eu^{2+} イオンの周囲の結晶場（Crystal Field）が弱くなる。第3に、 a_1 の数値が0に近く b_1 の数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれた場合には単斜晶系の結晶構造を有する珪酸塩蛍光体になりやすい。第4に、 a_1 の数値と b_1 の数値が共に上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれて、 $1 - a_1 - b_1 - x$ の数値が0に近い場合には六方晶系（Hexagonal）の結晶構造を有する珪酸

塩蛍光体になりやすくなる。また、上記第1～第4のいずれの場合でも、緑味を帯びた蛍光体になって黄色の色純度が悪い発光になる場合がある。また、 x の数値が上記最も好ましい範囲から小さい側にはずれた場合には、 Eu^{2+} 発光中心濃度が低いために珪酸塩蛍光体の発光強度が弱くなり、 x の数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれた場合には、 Eu^{2+} イオンによる濃度消光や自己吸収によって発光強度が弱くなるだけでなく、珪酸塩蛍光体の周囲温度の上昇とともに発光強度が低下するという温度消光が発生するおそれがある。

また、上記珪酸塩蛍光体は、図8に一例として示すYAG系蛍光体の励起光スペクトルと比較してわかるように、430nmを超え500nm以下の波長範囲内の青色光の励起下で、発光効率の低い（例えば470nm励起ではYAG系蛍光体の半分の発光強度）蛍光体であるので、例えば、青色発光素子の青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色による白色光を放つ白色半導体発光デバイスにおいて同一の光色を得ようとした場合、YAG系蛍光体を用いる場合よりも、珪酸塩蛍光体を用いる場合の方が蛍光体の使用量が多くなるので、蛍光体層の厚みが相対的に厚くなる。この結果、蛍光体層の表面に生じる凹凸による影響が少ない蛍光体層になり、蛍光体層の厚み変動が実質的に少なくなって、発光の色むらの少ない半導体発光デバイスになる。

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、共鳴共振器発光ダイオード (Resonant cavity light emitting diode)、無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であるが、半導体発光素子の高出力化や長寿命化の面からみると、発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、共鳴共振器ダイオードなどが優れている。

上記黄色系蛍光体のCa組成比 b_1 は、 $0 \leq b_2 \leq 0.6$ の範囲にある組成比 b_2 であることがより好ましい。

ここで、 b_2 の数値は、蛍光体の熱に対する結晶の安定性、発光特性の耐熱性、黄色系発光の発光強度、および光色の観点から、好ましくは $0 < b_2 \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0 < b_2 \leq 0.3$ であり、最も好ましくは、 $0.001 \leq b_2 \leq 0.05$ である。

斜方晶系の結晶構造を有する上記組成範囲内の珪酸塩蛍光体は、上記青色光励起下で、高効率かつ黄色純度の良好な黄色系光を放つので、半導体発光デバイスの放つ光が、高光束になるだけでなく、白色純度の良好な白色系光となる。

また、半導体発光デバイスにおいて、青色発光素子を、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体のいずれかの青色無機発光素子としてもよい。このような青色無機発光素子、特に窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する青色発光素子は高い発光効率を示すので、このような青色無機発光素子、特に窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する青色発光素子と上記珪酸塩蛍光体とを組み合わせると、高光束の光を放つ半導体発光デバイスが得られる。

また、半導体発光デバイスにおいて、半導体発光デバイスが放つ発光の発光色のCIE色度図における発光色度点(x, y)を、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲としてもよい。

この色度範囲は白色を広く含むので、上記半導体発光デバイスが放つ光色をこの色度範囲にすると、需要の多い白色半導体発光デバイスが得られる。

また、波長600nmを超え660nmの赤色系領域に発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていてもよい。

このようにすると、黄色系蛍光体だけでは補うことができない赤色発光成分を、赤色系蛍光体が補償するので、半導体発光デバイスが放つ光が赤色発光成分を多く含むようになる。

また、さらに、波長500nm以上550nm未満の緑色系領域に発光ピークを有する緑色系蛍光体を備えていてもよい。

このようにすると、黄色系蛍光体だけでは補うことができない、視感度の高い緑色発光成分を、緑色系蛍光体が補償するので、半導体発光デバイスが放つ光が緑色発光成分を多く含むようになり、半導体発光デバイスが放つ光、特に白色光が視感度の高い白色光になる。黄色系蛍光体に対して、赤色系蛍光体および緑色系蛍光体を組み合わせてもよい。

また、上記緑色系蛍光体が、下記化学式



$$(0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 < x < 1)$$

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることが好ましい。このようにすると、上記緑色系蛍光体の組成や結晶構造が、黄色系発光を放つ上記珪酸塩蛍光体と似通ったものになるため、緑色系蛍光体を含む半導体発光デバイスにおける色むらが比較的少ないものとなるだけでなく、半導体発光デバイスの製造工程などにおいても、新たな技術を取り入れる必要がなく、簡略な工程で製造できるものとなる。

また、550 nm以上で600 nm以下の波長領域に発光ピークを有する黄色系光を放つ、複数の、組成が異なる上記珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に含むようにしてもよい。このようにすると、青色発光素子が放つ青色光と、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光との加色によって得られる白色光の光色を制御できるようになる。

上記蛍光体層は、透光性を有する樹脂を母材として有しており、上記黄色系蛍光体は、上記母材中で粒子状に分散して存在している構造とすることが好ましい。

このような蛍光体層にすると、蛍光体層が光吸収因子や光散乱因子を実質的に含まないので、蛍光体層の光透過性が良好になる。したがって、青色発光素子の青色光が吸収されて減衰することがほとんどなく、蛍光体層を透過し、あるいは、蛍光体の励起に寄与するようになる。また、蛍光体粒子の表面のより広い部分を青色光が照射し得る状態の蛍光体層になるので、蛍光体粒子の励起断面積も実質的に増え、蛍光体層中の蛍光体粒子が効率良く発光することになる。

また、蛍光体粒子が分散している構造を有する蛍光体層では、蛍光体層の実質厚みが増すので、蛍光体層の厚み変動に対する影響は少なくなり、蛍光体層の厚み変動によって生じる発光むらも少なくなる。なお、上記透光性を有する母材としては、樹脂または類似の材料を用いることができる。樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂を用いることができ、特に好ましいのはエポキシ樹脂またはシリコーン樹脂である。

ただし、上記蛍光体層は、上記珪酸塩蛍光体を成形して（焼結して）構成され

ていてもよい。

上記青色発光素子が放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、上記青色光と上記蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つように構成されていることが好ましい。

本発明の半導体発光デバイスは、以下のような部材を備えた構造を採ることができる。

第1の構造は、基板をさらに備え、上記青色発光素子は、上記基板の上にフリップチップ状態で搭載されており、上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能している構造である。

その場合、上記基板は、ツェナーダイオードを有していることが好ましい。

第2の構造は、カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていてもよい。

第3の構造は、青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていてもよい。

このような半導体発光デバイスにすることにより、高光束の白色光を放つ半導体発光デバイスが得られ、比較的単純な工程で製造もできるので、製品歩留まりも高くなる。

また、上記半導体発光デバイスのなかでも、第1の構造を有する半導体発光デバイスは、他の第2，第3の構造を有する半導体発光デバイスよりも本来色むらが少ない特性を有するので、第1の構造を有する半導体発光デバイスによって、半導体発光デバイスの色むらがさらに少なくなり、製品歩留まりがより向上するので好ましい。

上記蛍光体層の、上記青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが $50\mu\text{m}$ 以上で $1000\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。

蛍光体層の実質厚みを $50\mu\text{m}$ 以上で $1000\mu\text{m}$ 以下の範囲、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上で $700\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることによって、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が従来のYAG蛍光体の場合よりもさらに増えるので、珪酸塩蛍光体が放つ黄色光の発光強度が増大し、青色発光素子が放つ青色光との

加色によって、半導体発光デバイスが良好な色調の白色光を放つようになる。また、前述したように、蛍光体層が光の吸収減衰因子を実質的に含まず、青色発光素子の青色光が吸収減衰することなく蛍光体層を透過し、あるいは、蛍光体の励起に寄与しながら、珪酸塩蛍光体が放つ黄色光の発光強度が増えるので、最適な蛍光体濃度（樹脂と蛍光体の重量割合：蛍光体重量／（蛍光体重量＋樹脂重量））を設定することで、YAG系蛍光体を用いた従来の半導体発光デバイスを凌ぐ高い光束の白色光を放つようになる。

さらに、YAG系蛍光体を用いた従来の半導体発光デバイスと比較すると、実質的な蛍光体層の厚みが大幅に厚くなるので、実質的な蛍光体層の表面凹凸が多少大きくとも、蛍光体層全体の厚みに対する表面凹凸の影響は少なく、見かけ上の厚み変動が少なくなるので、蛍光体層の厚み変動によって生じる発光むらが少なくなる。

蛍光体層の実質厚みが上記好ましい厚み範囲よりも薄いと、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が小さくなり、蛍光体の実質的な発光効率が低くなるので、青色発光素子による発光が優勢な青色味の強い発光色となり、色調の良好な白色光が得られない場合がある。また、高い光束が得られない場合もある。一方、実質厚みが上記の厚み範囲よりも厚いと、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が大きくなり、蛍光体の実質的な発光効率が高くなるものの、青色光の大半が蛍光体に吸収されて黄色系光に変換されるので、珪酸塩蛍光体による黄色系発光が優勢な黄色味の強い発光色となり、色調の良好な白色光が得られない場合がある。また、蛍光体粒子同士の接触が部分的に生じて、青色発光素子の青色光が吸収減衰しやすくなるので、高い光束が得られない場合もある。

なお、従来のYAG系蛍光体を用いた半導体発光デバイスにおいて、本発明の半導体発光デバイスのような厚い蛍光体層にすると、一般的な珪酸塩蛍光体を有する蛍光体層の蛍光体濃度条件（10～80重量%）のもとでは、YAG系蛍光体の青色光照射下での発光効率が極めて高いために、YAG系蛍光体による発光が優勢な黄色味の強い発光色しか得られなくなるし、光束も下がる。また、蛍光体濃度を少なくして所望の光色を確保し、このような厚い蛍光体層にしようとする、YAG系蛍光体粒子が、蛍光体層の母材（樹脂）中で偏在しやすくなり、

これに起因して発光の色度や輝度のばらつきが大きく、また配光特性が悪くなり易く、製品価値が低い半導体発光デバイスしか得られなくなる。

なお、本明細書では、図 9 および 10 に示す電子顕微鏡写真を用いて、蛍光体粒子が該母材中に偏って存在している場合を明示するように、倍率 50 ～ 1000 倍の電子顕微鏡による半導体発光デバイスの断面観察によって、母材中の蛍光体粒子の存在を明確に目視観察できる平均厚みを、「蛍光体層の実質厚み」と定義している。

上記蛍光体層の、少なくとも青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の上面は、平坦で、かつ、上記光取り出し面に対してほぼ平行であることが好ましい。

青色発光素子は、その製造の簡便性から、光取り出し面（特に主光取り出し面）は平坦に製作されているものが大半である。したがって、蛍光体層の表面を、光取り出し面（特に主光取り出し面）に対して平行に形成すると、光取り出し面の外郭面から蛍光体層の外郭面までの距離、すなわち、蛍光体層の厚みが、光取り出し面上の蛍光体層全体に亘ってほぼ一定になり、蛍光体層の厚み変動がいつも少なくなり、半導体発光デバイスの発光むらが少なくなる。

上記少なくとも青色発光素子が複数個設けられており、上記蛍光体層が、上記複数の青色発光素子の各光取り出し面を覆うように設けられていてもよい。

本発明の発光装置は、青色光を放つ少なくとも 1 つの青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ、黄色系蛍光体を含む少なくとも 1 つの蛍光体層と、上記青色発光素子及び蛍光体層を支持するための支持部材とを備えた発光装置であって、上記黄色系蛍光体は、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも 1 種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体である。

本発明の青色発光素子と蛍光体層とを含む半導体発光デバイスは色むらが少なく、結果として製品歩留まりが高く、安価になる。したがって、これらの半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成することによって、半導体発光装置の色む

らが少なくなるだけでなく、製造コストの低い半導体発光装置になる。また、このような半導体発光デバイスは、従来のYAG系蛍光体を用いた半導体発光デバイスを凌ぐ光束を放つので、発光装置の光束も上がる。

上記少なくとも1つの青色発光素子は複数個設けられており、上記蛍光体層が、複数の青色発光素子の光取り出し面を覆うように設けられていてもよい。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えばLED情報表示端末、LED交通信号灯、自動車のLEDストップランプやLED方向指示灯など）や各種照明装置（LED屋内外照明灯、車内LED灯、LED非常灯、LED面発光源など）を広く発光装置と定義している。

本発明の半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体を含む蛍光体層とを備えた半導体発光デバイスの製造方法であって、真比重が3.0以上4.65以下の範囲内にあり、かつ、室温下における発光の主発光ピーク波長が560nm以上600nm以下の範囲内にある上記黄色系蛍光体と、真比重が0.8以上で上記黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂とを含む蛍光体ペーストにより、少なくとも上記青色発光素子の光取り出し面を覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを硬化することにより、上記蛍光体層を形成する工程（b）とを含み、上記工程（a）では、上記黄色系蛍光体として、Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, ランタノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pの中から選ばれる少なくとも一つの元素と、O, S, Se, F, Cl, Brの中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体を用いる方法である。これらの化合物は、Cdなどの比重の大きい元素を含んでいない。

このように、黄色系蛍光体と樹脂とを含む蛍光体ペーストを硬化して蛍光体層を形成する蛍光体層の製造方法において、YAG系蛍光体よりも真比重が小さな黄色系蛍光体を用いると、樹脂（特殊な場合を除くと、通常は蛍光体よりも小さな真比重を有する）と蛍光体との比重差が小さくなるので、蛍光体ペーストの硬

化前あるいは蛍光体ペーストの硬化中に、蛍光体ペースト中で蛍光体が重力によって沈降しにくくなり、形成される蛍光体層の構造は、蛍光体粒子が樹脂中の全体に亘ってほぼ均一に分散した構造を有するもの、あるいは、これに近いものになる。また、有害なCdを含まない蛍光体、好ましくは酸化物の蛍光体を用いるので、製造・取り扱い・保管・管理などが容易である。

上記工程(a)では、中心粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある黄色系蛍光体を用いるようにしてもよい。

このようにすると、発光強度が強く、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を得ることができるようになる。

上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体として、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることができる。

ただし、 a_1 , b_1 , x は、好ましくは、各々、 $0 < a_1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.7$ 、 $0.005 < x < 0.1$ を満足する数値である。上記好ましい範囲内にある組成を有し、かつ、 560nm 以上 600nm 以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ珪酸塩蛍光体は、真比重が概してYAG系蛍光体よりも小さく、 3.0 以上で 4.65 以下の範囲内にあり、しかも、青色光励起下で、黄色系発光を放つ黄色系蛍光体であるので、真比重が 0.8 以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂（例えば、エポキシ樹脂）とともに用いて蛍光体層を形成すると、実工程において、発光強度が強く、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を実現できるようになる。なお、 a_1 の数値が上記好ましい範囲よりも大きい場合には、その数値が大きいほど、珪酸塩蛍光体の真比重が大きくなり、蛍光体ペースト中で蛍光体粒子が沈降しやすくなって、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層が得られない場合もある。この作用は、Sr原子と比較するとBa原子の方が重いことに起因する。

ここで、簡単にYAG系蛍光体の組成と、真比重および主発光ピーク波長の関係について説明すると、YAG系蛍光体の真比重は、組成、特にYに対するGd

置換量によって大きく変動するが、室温下で560nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有するYAG系蛍光体は、概してGd置換量が多く、このことに起因して、その真比重は4.55を超え、4.60、4.65、さらには4.7をも超える範囲内にあり、重いものである。

また、蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が1nm以上で100nm以下の範囲内にある超微粒子を含め、該蛍光体ペーストを硬化して形成してもよい。上記超微粒子の樹脂中における沈降速度は極めて遅くほとんど0（ゼロ）であるので、このようにすると、樹脂中に浮遊する超微粒子が、黄色系蛍光体の沈降を阻害するように働き、結果として、黄色系蛍光体の沈降速度が遅くなって、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層が得られやすくなる。

また、青色発光ダイオードが放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、青色光と蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つようにすればよい。これにより、青色光と蛍光体が放つ蛍光（黄色系、赤色系、緑色系）とを確実に加色させて白色光を得ることができるようになる。

さらに、蛍光体ペーストの硬化中などにおいて、蛍光体粒子の沈降を抑制するための方法として、以下の方法がある。

第1は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを振動を与えながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第2は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを反転させながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第3は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（b）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法である。

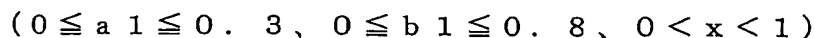
第4は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなり、粘度が1Pa・S以上で100Pa・S以下の範囲にある蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（b）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法である。

第5は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを、紫外線照射により硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第6は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記蛍光体ペーストを攪拌しながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

また、青色発光素子にできるだけ多くの蛍光体粒子を近接させた構造を有する半導体発光デバイスを得るための方法として、以下の方法がある。

第1は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、透光性を有する樹脂からなる母材と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子とを有する第1の蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、上記工程（a）の後で、上記第1の蛍光体ペーストを、少なくとも透光性を有する樹脂を有し上記第1の蛍光体ペーストよりも上記黄色系蛍光体の濃度が薄い第2の蛍光体ペーストによって覆う工程（b）と、上記第1及び第2の蛍光体ペーストを硬化する工程（c）とを含み、上記工程（a）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式



で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

第2は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面に、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子を付着させる工程（a）と、上記工程（a）の後で、透光性を有する樹脂により上記青色発光素子の少なくとも光取り出し面を覆う工程（c）と、上記樹脂を硬化する工程（d）とを含み、上記工程（b）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

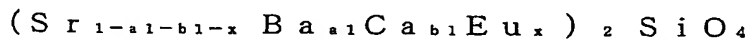


$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

その場合、上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体粒子を上記青色発光素子に降りかける方法もあるし、上記工程(a)では、青色発光素子を、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子と揮発性溶媒とを含む懸濁液中に浸漬した後、上記溶媒を揮発させる方法もある。

第3は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、黄色系蛍光体を含む、正に帯電した物質が表面に付着している蛍光体粒子と、透光性樹脂とを有する蛍光体ペーストによって覆う工程(a)と、上記工程(a)の後で、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程(c)とを含み、上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施形態における第1例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図2は、本発明の第1の実施形態における第2例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図3は、本発明の第1の実施形態における第3例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図4は、本発明の第2の実施形態における第1例の発光装置であるスタンド型の照明装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図5は、本発明の第2の実施形態における第2例の発光装置である画像表示装

置の構成を概略的に示す斜視図である。

図 6 は、本発明の第 2 の実施形態における第 3 例の発光装置であるパターン表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図 7 は、従来の注入法により形成されたチップタイプの半導体発光デバイスの一例を示す断面図である。

図 8 は、珪酸塩蛍光体及び Y A G 系蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

図 9 は、図 7 に示した状態の半導体発光デバイスのコーティング部の断面構造を示す電子顕微鏡写真図である。

図 10 は、筐体近傍の拡大図を示す電子顕微鏡写真図である。

図 11 は、珪酸塩蛍光体の一次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）及び二次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）を一次焼成温度の関数として示す図である。

図 12（a）～（d）は、第 1 の具体例における半導体発光デバイスの製造工程を示す断面図である。

図 13（a），（b）は、それぞれ順に、第 1 の具体例の製造工程によって形成された半導体発光デバイスの上面図及び断面図である。

図 14（a）～（c）は、第 2 の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

図 15（a），（b）は、第 2 の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち後半部分を示す断面図である。

図 16（a）～（c）は、第 3 の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

図 17（a），（b）は、半導体発光デバイスの製造方法の第 1 の具体例における超音波振動を加える 2 つの方法をそれぞれ示す平面図である。

図 18（a），（b）は、半導体発光デバイスの製造方法の第 1 の具体例における超音波振動を加える 2 つの方法をそれぞれ示す平面図である。

図 19（a），（b）は、半導体発光デバイスの製造方法の第 1 の具体例（トランスファー工法）における型を上下反転させる方法を示す平面図である。

図20(a), (b)は、半導体発光デバイスの第2の具体例に係る製造工程中の図15(a)に示す工程で、型を上下反転させる際の状態を示している。

図21(a)～(d)は、従来の蛍光体が沈降していた白色発光デバイスと、蛍光体が樹脂に均一に分散した白色発光デバイスとを比較するための断面図である。

図22は、蛍光体ペースト吐出装置の好ましい具体例を示す断面図である。

図23は、珪酸塩蛍光体に対して行なったX線回折解析の結果を示し、回折角とX線回折強度との関係を示すX線回折パターン図である。

図24は、粒度分布測定器による珪酸塩蛍光体の粒度分布を示す図である。

図25は、珪酸塩蛍光体の発光について、積分球を用いて積分し評価した結果を示す図である。

図26(a), (b)は、それぞれ順に、CaとBaを全く含まない($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$)₂SiO₄ 蛍光体及び公知の単斜晶系Sr₂SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図27(a), (b)は、それぞれ順に、Caを全く含まずBaを置換量にして5原子%含む($\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}$)₂SiO₄ 蛍光体及び公知の斜方晶系Sr₂SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図28(a), (b)は、それぞれ順に、CaとSrを全く含まない($\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$)₂SiO₄ 蛍光体及び公知の斜方晶系Ba₂SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図29(a), (b)は、それぞれ順に、CaとBaを各々38原子%, 60原子%含む($\text{Ca}_{0.38}\text{Ba}_{0.60}\text{Eu}_{0.02}$)₂SiO₄ 蛍光体及び公知の六方晶系Ba_{0.3}Ca_{0.7}SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図30(a), (b)は、それぞれ順に、SrとBaを全く含まない($\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$)₂SiO₄ 蛍光体及び公知の単斜晶系Ca₂SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図31(a), (b)は、Siの一部がGeで置換された($\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02}$)₂(Si_{0.8}Ge_{0.2})O₄ 蛍光体及び公知の斜方晶系Sr₂SiO₄化合物の各X線解析パターン図である。

図 3 2 は、B a 置換量 (a 3) の異なる $(\text{Sr}_{0.98-a3} \text{Ba}_{a3} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図 3 3 は、置換量にして 5 原子%の B a を含み C a 置換量 (b 3) の異なる $(\text{Ca}_{b3} \text{Sr}_{0.93-b3} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図 3 4 は、C a 置換量 (b 3) の異なる $(\text{Ca}_{b3} \text{Ba}_{0.98-b3} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図 3 5 は、C a 置換量 (b 3) が 19 原子%，B a 置換量 (a 3) が 24 原子%の $(\text{Ca}_{0.19} \text{Sr}_{0.55} \text{Ba}_{0.24} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図 3 6 は、 $(\text{Sr}_{0.98-a3} \text{Ba}_{a3} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長の B a 置換量 (a 3) 依存性を示す図である。

図 3 7 は、 $(\text{Ca}_{b3} \text{Sr}_{0.93-b3} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長の C a 置換量 (b 3) 依存性を示す図である。

図 3 8 は、 $(\text{Ca}_{b3} \text{Ba}_{0.98-b3} \text{Eu}_{0.02})_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長の C a 置換量 (b 3) 依存性を示す図である。

図 3 9 は、S i の一部が G e で置換された $(\text{Sr}_{0.84} \text{Ba}_{0.14} \text{Eu}_{0.02})_2 (\text{Si}_{0.8} \text{Ge}_{0.2}) \text{O}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図 4 0 は、E u 濃度 (x) が種々の異なる $(\text{Sr}_{1-x} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図 4 1 は、 $(\text{Sr}_{0.95-x} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図 4 2 は、 $(\text{Sr}_{1-x} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体と、 $(\text{Sr}_{0.95-x} \text{Ba}_{0.05} \text{Eu}_x)_2 \text{SiO}_4$ 蛍光体との主発光ピーク波長と E u 濃度依存性を示す図である。

図 4 3 は、蛍光体の発光特性と発光中心濃度との関係の例を示す図である。

図 4 4 は、蛍光体重量%と輝度との関係を示す図である。

図 4 5 は、蛍光体濃度と全光束との関係を示す図である。

図46は、蛍光体濃度と全放射束との関係を示す図である。

図47は蛍光体濃度と色度（x値）との関係を示す図である。

図48は、YAG系蛍光体と珪酸塩蛍光体との真比重と主発光ピーク波長との関係を示す図である。

図49は、青色LEDを各々のツェナーダイオードに接続する際の、ツェナーダイオードを複数有するウェハの状態を示す平面図である。

図50（a）～（c）は、第3の実施形態の製造方法の第1の例における製造工程を示す断面図である。

図51（a）～（c）は、第3の実施形態の製造方法の第2の例における製造工程を示す断面図である。

図52（a）～（d）は、第3の実施形態の製造方法の第3の例における製造工程を示す断面図である。

図53は、参考のために珪酸塩蛍光体の代表的な組成と特性とを表にして示す図である。

図54は、YAG蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスとの輝度特性について行った実験データを表にして示す図である。

図55は、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素をチキソトロピー付与剤として挿入したサンプルの各種特性を表にして示す図である。

図56は、複数の青色LEDを備えた半導体発光デバイスの構造を示す断面図である。

図57は、多数の青色LEDと単一の蛍光体層とを備えた発光装置の構造を示す断面図である。

最良の実施形態

－第1の実施形態－

以下、本発明の半導体発光デバイスおよび半導体発光デバイスの色むら抑制方法に関する第1の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本実施形態における比較的代表的な例である第 1 例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第 1 例の半導体発光デバイスは、ツェナーダイオードとして機能する基板 4（サブマウント素子）と、基板 4 の上に基板内のツェナーダイオードと電氣的に導通している状態で搭載されたフリップチップ型の青色 LED 1 と、青色 LED 1 の周囲を封止する、黄色系蛍光体粒子 2 及び母材 13（透光性樹脂）の混合体からなる蛍光体層 3 とを備えたチップ型の半導体発光デバイスである。青色 LED 1 の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層 3 は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

図 2 は、本実施形態における第 2 例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第 2 例の半導体発光デバイスは、リードフレーム 5 と、リードフレーム 5 のマウント・リードに設けられたカップ 6 と、ボンディングワイヤによってリードフレーム 5 と電氣的に導通した状態でカップ 6 の凹部に搭載された青色 LED 1 と、カップ 6 内に形成され、黄色系蛍光体粒子 2 及び母材 13（樹脂）の混合体である蛍光体層 3 と、リードフレーム 5、蛍光体層 3 及びボンディングワイヤを封止する封止樹脂 7 とを備えた砲弾型の半導体発光デバイスである。なお、カップ 6 の凹部の側壁は、光を反射する反射板として機能する。青色 LED 1 の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層 3 は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

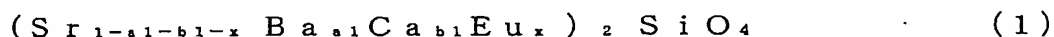
図 3 は、本実施形態における第 3 例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第 3 例の半導体発光デバイスは、凹部を有し一体成形された樹脂製の筐体 8 と、筐体 8 の凹部に配置された青色 LED 1 と、凹部の底面上から筐体 8 の側部を貫通して外部に取り出されている外部接続端子 51、52 と、外部接続端子 51、52 と青色 LED 1 のパッド電極とを互いに接続するボンディングワイヤと、筐体 8 内に形成され、黄色系蛍光体粒子 2 及び樹脂の混合体からなる蛍光体層 3 とを備えたチップタイプの半導体発光デバイスである。なお、筐体 8 の凹部の側壁は、光を反射する反射板として機能する。青色 LED 1 の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層 3 は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

図1～図3にそれぞれ示す第1例～第3例の半導体発光デバイスにおいて、青色LED1は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つLEDであり、黄色系蛍光体粒子2は青色LED1が放つ青色光を吸収して、550nm以上で600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ蛍光体であり、蛍光体層3は黄色系蛍光体粒子2を含む蛍光体層である。

本発明における青色発光素子は、本実施形態における青色LED（青色発光ダイオード）の他、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であるが、半導体発光素子の高出力化や長寿命化の面からみると、発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオードなどが優れている。

本発明における半導体発光デバイスは、青色LED1と、この青色LED1が放つ青色光を吸収して550nm以上で600nm以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体粒子2を含む蛍光体層3とを組み合わせる半導体発光デバイスであって、青色LED1から発光された光の一部が蛍光体層3に含まれた黄色系蛍光体粒子2を励起して青色LED光とは異なる波長の蛍光を発生させて、黄色系蛍光体が発生する蛍光と、黄色系蛍光体の励起に寄与することなく出力される青色LED光とが混色されて白色系の発光が可能となる。

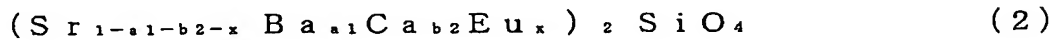
ここで、黄色系蛍光体粒子2は、以下の化学式(1)



で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である。ただし、化学式(1)において、 a_1 、 b_1 、 x は、各々、 $0 \leq a_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ の範囲にある数値である。

この珪酸塩蛍光体は、後に実験データを用いて詳しく説明するように、結晶構造として斜方晶系と単斜晶系と六方晶系とを取り得るが、本発明における半導体発光デバイスでは、青色LED1が放つ青色光を吸収して550nm以上で600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体であればよく、珪酸塩蛍光体の結晶構造は、斜方晶系と単斜晶系と六方晶系とのいずれであっても構わない。

なお、発明者らの実験の限りにおいては、このような黄色系蛍光体としては、斜方晶系の結晶構造を有する、以下の化学式（２）



で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体に限定される。ただし、化学式（２）において、 a_1 、 b_2 、 x は、それぞれ、 $0 \leq a_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。 a_1 、 b_2 、 x は、それぞれ、 $0 < a_1 \leq 0.2$ 、 $0 < b_2 \leq 0.4$ 、 $0.005 < x < 0.1$ を満足する数値であることが好ましい。 a_1 、 b_2 、 x は、それぞれ、 $0 < a_1 \leq 0.15$ 、 $0 < b_2 \leq 0.3$ 、 $0.01 < x < 0.05$ を満足する数値であることがさらに好ましい。 a_1 、 b_2 、 x は、それぞれ、 $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq b_2 \leq 0.05$ 、 $0.01 < x \leq 0.02$ を満足する数値であることがもっとも好ましい。

上述のように、化学式（２）中の a_1 、 b_2 が上記範囲内よりも小さい数値の組成では、珪酸塩蛍光体の結晶構造が不安定になり、単斜晶系の結晶構造を含みやすく、動作温度によって発光特性が変化する。一方、範囲内よりも大きい数値の組成では、たとえ結晶構造が斜方晶系であっても、発光が緑味がかかり、良好な黄色系蛍光体にはならず、緑色系蛍光体となるために、青色LEDと組み合わせても、光色が良好な白色半導体発光デバイスにはならない。また、Eu添加量 x が上記範囲内よりも小さい数値の組成では発光強度が弱く、大きい数値の組成では、 Eu^{2+} イオンによる濃度消光や自己吸収によって発光強度が弱いだけでなく、周囲温度の上昇とともに発光強度が低下する温度消光の問題が顕著に生じる。本発明において用いる黄色系蛍光体は、上記のように、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光の色純度が優れ、光色の良い白色光を放つ半導体発光デバイスを提供できる理由で、斜方晶系の結晶構造を有する珪酸塩蛍光体が好ましい。また、珪酸塩蛍光体の結晶構造を安定化したり、発光強度を高める目的で、Sr、Ba、Caの一部をMgやZnで置き換えることもできる。

さらに、珪酸塩蛍光体の発光色を制御する目的で、Siの一部をGeで置き換えることもできる。すなわち、本発明の半導体発光デバイスは、用いる黄色系蛍光体が、以下の化学式（３）



で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である半導体発光デバイスであってもよい。ただし、 a_1 , b_1 , x , z は、それぞれ、 $0 \leq a_1 \leq 0.3$, $0 \leq b_1 \leq 0.8$, $0 < x < 1$, $0 \leq z < 1$ （好ましくは $0 \leq z \leq 0.2$ ）を満足する数値である。 Si の一部を Ge で置換すると、発光強度が大きく下がる傾向が認められるものの、少なくとも、 Ge 置換量が20原子%以上では、主発光ピークが短波長側にシフトし、緑味がかった発光を得ることができるようになる。但し、発光強度保持の観点から、 Ge 置換量 z は少ないほどよく、 z の数値は0.2を越えない範囲に留めることが好ましい。

また、半導体発光デバイスの発光の赤色成分を補う目的で、例えば青色LEDの青色光や珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光を吸収して、波長600nmを超え660nm以下の赤色領域に主発光ピークを有する赤色蛍光体を、さらに用いてもよいし、光束を高める目的で、例えば青色LEDの青色光を吸収して、波長500nm以上で550nm未満の、視感度の高い緑色領域に主発光ピークを有する緑色蛍光体を、さらに用いてもよい。

このような赤色蛍光体や緑色蛍光体の材料についても、本実施形態において用いた材料に特に限定されるものではなく、無機化合物からなる蛍光体であってもよいし、有機化合物で構成される蛍光体であってもよい。

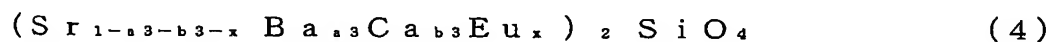
また、このような赤色蛍光体や緑色蛍光体の用い方についても特に本実施形態の方法に限定されるものではなく、これらの蛍光体（蛍光物質）をさらに有する半導体発光デバイスになっていればよい。これら蛍光体は、蛍光体層中に含めてもよいし、蛍光体層とは別に配置していてもよい。上記青色光を吸収して赤色または緑色の発光を放つようになっていればよく、青色光が少なくとも蛍光体層を通過するようにすればよい。

なお、上記赤色蛍光体としては、例えば、カソードルミネッセンス材料あるいはエレクトロルミネッセンス材料として知られる、 $CaS:Eu^{2+}$ 蛍光体や $SrS:Eu^{2+}$ 蛍光体などや、例えば特開平11-246510号公報や特開2000-63682号公報で開示されている希土類錯体や該希土類錯体を含む樹脂構成物などや、例えば特開2001-267632号公報で開示されている LiE

u W₂ O: 蛍光体などがある。

このような赤色蛍光体を用いると、上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの赤色発光成分強度が強まり、結果として、照明の分野で、赤色の忠実性を表す特殊演色評価数として知られ、J I S Z 8 7 2 6 - 1 9 9 0 に記載の R 9 や、上記 J I S Z 8 7 2 6 - 1 9 9 0 に参考として記載の色域面積比 G a を高めることができ、これらの指数が大きな光色を放つ半導体発光デバイスを提供できるようになる。

また、上記緑色蛍光体としては、例えば、カソードルミネッセンス材料あるいはエレクトロルミネッセンス材料として知られる S r G a₂ S₄ : E u²⁺ 蛍光体や、5 0 0 n m 以上 6 0 0 n m 以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ、以下の化学式 (4)



で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体がある。

ただし、a₃、b₃、x は、各々、0 ≤ a₃ ≤ 1、0 ≤ b₃ ≤ 1、0 < x < 1 を満足する数値である。

なお、上記 (S r_{1-a₃-b₃-x} B a_{a₃} C a_{b₃} E u_x)₂ S i O₄ 珪酸塩蛍光体は、黄色系発光を放つ上記の珪酸塩蛍光体において、組成や結晶構造が異なるだけの蛍光体である。このため、黄色系発光の珪酸塩蛍光体の各種物性と似通う物性を有している。したがって、該緑色発光珪酸塩蛍光体を上記黄色発光珪酸塩蛍光体と組み合わせて用いることは、半導体発光デバイスの特性面だけでなく製造面などにおいてもより好ましいものとなる。

また、所望の光色を放つ半導体発光デバイスを提供するために、5 5 0 n m 以上で 6 0 0 n m 以下の波長領域に発光ピークを有する黄色系光を放つ、組成が互いに異なる複数の上記珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に含むようにすることもできる。該珪酸塩蛍光体は、組成を変えることによって、上記黄色系の波長域を広くカバーする発光を放ち得る蛍光体であるので、該珪酸塩蛍光体を複数種類組み合わせて用いることによって、青色 L E D が放つ青色光と、該珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光の加色によって決定される上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの光の色表現範囲を広めることが可能である。

また、半導体発光デバイスが放つ光の光色、特に白色系光の光色制御という観点では、上記化学式(4)で表される化合物を主体にしてなり、かつ、黄色系蛍光体とは組成の面で異なる、少なくとも一種の珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に、さらに含めることが有効である。この珪酸塩蛍光体は、上記 a 3 および b 3 の、すべての数値範囲の組成において、青色光励起下で発光する蛍光体であり、しかも、蛍光体の組成を変えることによって、505～598 nm 程度の広い波長範囲内で発光ピーク波長を変えることが可能な蛍光体である。このような蛍光体を蛍光体層中にさらに含めると、半導体発光デバイスが放つ光の光色は、青色 LED が放つ青色光と、黄色系発光を放つ珪酸塩蛍光体の黄色系光と、 $(Sr_{1-a_3-b_3-x}Ba_{a_3}Ca_{b_3}Eu_x)_2SiO_4$ 珪酸塩蛍光体が放つ青緑色、緑色、黄色、橙色のうち少なくとも一つの光との加色、つまり、少なくとも3色を加色してなる光色になるので、半導体発光デバイスが放つ光の光色の制御範囲を広くすることが可能である。

また、半導体発光デバイスの発光の赤色成分を補うために、図1～図3のいずれかに記載の半導体発光デバイスにおいて、Crが含有された基板と青色LEDとを組み合わせてもよい。青色LEDから発光された青色光を利用して、より長波長に変換可能なCr含有基板から赤色光を発光させることができる。これにより、青色LEDからの青色光、珪酸塩蛍光体からの黄色光及びCr含有基板からの赤色光の混色光によって、演色性の高い白色光を発光させることができるようになる。つまり、本発明は、フリップチップ型、砲弾型またはチップタイプ型のいかなるタイプの半導体発光デバイスにも適用可能であることは言うまでもない。

珪酸塩蛍光体は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器(例えばLMS-30:株式会社セイシン企業)による粒度分布評価で、中心粒径が0.1 μm以上100 μm以下のものであれば足りるが、蛍光体の合成の容易さ、入手の容易さ、蛍光体層の形成の容易さなどの理由で、0.5 μm以上30 μm以下、とくに1 μm以上20 μm以下が好ましく、2 μm以上10 μm以下がさらに好ましい。粒度分布については、0.01 μm未満および1000 μmを超える粒子を含まなければよいが、中心粒径と同じ理由で、好ましくは、1 μm以上50 μm以下

の範囲内で正規分布に近似した分布を有する珪酸塩蛍光体が好ましい。

このような珪酸塩蛍光体は、例えば、前述の文献（J. Electrochemical Soc. Vol. 115, No. 11 (1968) pp. 1181-1184）に記載の合成方法によって製造することができる。本実施形態の半導体発光デバイスにおける珪酸塩蛍光体の製造方法については後述するものとし、以下、珪酸塩蛍光体の特性をさらに詳しく説明する。

図8は、本実施形態において用いた斜方晶の珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル（珪酸塩蛍光体が励起される光のスペクトルをいう）および発光スペクトルの一例を示す図である。図8には、比較のためにYAG系蛍光体の励起光スペクトルおよび発光スペクトルの一例もまとめて示されている。

図8からわかるように、YAG系蛍光体が、100nm～300nm付近、300nm～370nm付近、370nm～550nm付近の三カ所に励起光ピークを有し、これら各々の狭い波長範囲内の光を吸収して、550～580nmの黄緑～黄の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ蛍光体であるのに対して、珪酸塩蛍光体は、250～300nm付近に励起光ピークを有し、100～500nmの広い波長範囲内の光を吸収して、550～600nm（図8では一例を記載）の黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体である。また、430nmを超え500nm以下の青色光（励起光）の照射下における珪酸塩蛍光体の発光強度は概して低く、YAG系蛍光体の100～30%であり、具体的な数値を記載すると、励起光の波長470nmではYAG系蛍光体の発光強度の半分（50%）であることもわかる。

なお、前述の式（1）又は（2）中の a_1 、 b_1 、 b_2 、 x が所定の数値範囲内である組成を有する珪酸塩蛍光体であれば、励起および発光スペクトルは、図8に示したスペクトルに類似したものとなる。

つぎに、珪酸塩蛍光体を用いた蛍光体層の特徴を説明する。

珪酸塩蛍光体は、図8にその励起光スペクトルと発光スペクトルの一例を示したように、250～300nm付近に励起光ピークを有し、100～500nmの広い波長範囲内の光を吸収して、550～600nmの黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体であるので、青色LEDと組み合わせると、青色LEDの青色光と黄色系蛍光体の蛍光の加色による光

を放つ半導体発光デバイスになる。

また、珪酸塩蛍光体は、図8に一例として示す珪酸塩蛍光体とYAG系蛍光体の励起光スペクトルを比較してわかるように、430nmを超え500nm以下の波長範囲内の青色光（励起光）の照射下で、内部量子効率是比较的高いものの青色励起光の反射率が高いために外部量子効率が低く、いわゆる発光効率（外部量子効率）の低い蛍光体である。例えば励起光470nmによつてはYAG系蛍光体の半分の強度の蛍光しか放たない。したがって、例えば、青色LEDの青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色による白色光を放つ白色半導体発光デバイスにおいて同一の光色を得ようとした場合、YAG系蛍光体を用いるよりも、珪酸塩蛍光体を用いる方が、蛍光体の使用量が多くなるので、蛍光体層の厚みが、相対的に厚くなる。この結果、蛍光体層の表面に生じる凹凸による影響が少ない蛍光体層になり、蛍光体層の厚み変動が実質的に少なくなるので、発光の色むらの少ない半導体発光デバイスが得られる。

さらに、上記珪酸塩蛍光体と樹脂を用いて蛍光体層を形成した場合、従来のYAG系蛍光体を用いた蛍光体層の場合よりも、蛍光体層中の蛍光体粒子の分布むらが少なくなる。なお、YAG系蛍光体を用いて半導体発光デバイスを構成した場合には、蛍光体粒子同士が接触する蛍光体層になり、先に説明したように、結果として白色系光の強度が低いものになるという不具合が生じる。このような原因によって強度が低くなる不具合は、YAG系蛍光体を用いた場合に限って生じる不具合ではなく、蛍光体粒子同士が接触する蛍光体層を有する半導体発光デバイスに共通して認められる不具合である。

それに対し、本実施形態の半導体発光デバイスのごとく蛍光体層の形成条件を選択すると、蛍光体粒子が比較的均一に分散した蛍光体層が形成されるので、発光の色むらが少ない半導体発光デバイスを得ることができる。なお、本実施形態に係る珪酸塩蛍光体を用いた場合に、蛍光体層中の蛍光体粒子の分布むらが少なくなる理由については、現在精査中であるものの、完全には解明されていない。ただし、少なくとも蛍光体と樹脂の比重差がYAG系蛍光体と樹脂との比重差よりも小さくなっていることが関係していることは確かである。

以下、本実施形態の半導体発光デバイス中の蛍光体層が、蛍光体粒子が母材中

の全体に亘って比較的均一に分散した構造（散点構造）を有している点について、図1～図3を参照しながら説明する。

図1～図3に示す蛍光体層3において、黄色系蛍光体粒子2は、すでに説明したように、青色LEDが放つ青色光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光体であり、かつ、珪酸塩蛍光体である。また、母材13は、透光性を有する樹脂、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂である。

なお、本発明の半導体発光デバイスは、蛍光体層3中に、さらに黄色系蛍光体以外の蛍光体を含めていてもよいし、蛍光体以外の物質を含めていても良い。また、複種類の上記黄色系蛍光体を含んでいてもよい。

本実施形態の半導体発光デバイスにおいて、蛍光体層3が図1～図3に示すような黄色系蛍光体粒子2が母材13中に分散した構造になっていれば、蛍光体層3における黄色系蛍光体粒子2の大きさや形状については、特に限定されるものではない。蛍光体層中の蛍光体粒子として珪酸塩蛍光体粒子を用いる場合、中心粒径が0.5 μ m以上で30 μ m以下である蛍光体粒子を用いると、蛍光体層が図1～図3に示すような蛍光体粒子が分散している構造になることが実証されている。

なお、黄色系蛍光体粒子2のサイズが小さければ小さいほど、蛍光体層3が分散した構造になりやすい。しかし、小さな蛍光体粒子は比表面積が大きいので、蛍光体粒子の体積に対して、格子欠陥が多く存在する粒子表面の占める割合が多くなるので、蛍光体層3の発光強度が低下する。一方、蛍光体粒子のサイズが大きい場合には、蛍光体層3の形成中に黄色系蛍光体粒子2が重力によって沈降しやすく、蛍光体層3は蛍光体粒子が分散した構造になりにくくなる。こうした観点から、黄色系蛍光体の中心粒径は上記範囲（中心粒径が0.5 μ m以上で30 μ m以下の範囲）内がよく、好ましくは1 μ m以上で25 μ m以下の範囲、より好ましくは3 μ m以上で20 μ m以下の範囲である。

また、母材13の材料についても、蛍光体層3が図1～図3に示すような蛍光体粒子が分散した構造になっていれば、本実施形態で説明した材料に限定されるものではなく、透光性を有する材料であれば樹脂以外の材料であっても構わない。

。また、母材 1 3 を樹脂とした場合も、樹脂の種類や真比重などについては、基本的には特に本実施形態に限定されるものではない。

なお、母材 1 3 を樹脂とする場合、樹脂の真比重が上記黄色系蛍光体粒子 2 の真比重に近ければ近いほど、蛍光体層 3 は蛍光体粒子が分散した構造になりやすいものである。なお、後記のように、概して樹脂の真比重は、上記した黄色系蛍光体粒子 2 の真比重よりも小さいため、樹脂の真比重は、上記黄色系蛍光体粒子 2 の真比重を超えない範囲内で大きければ大きいほどよい。

樹脂の真比重が小さな場合は、蛍光体層 3 の形成中に黄色系蛍光体粒子 2 が重力によって沈降しやすく、蛍光体層 3 は蛍光体粒子が分散した構造になりにくくなる。こうした観点から、樹脂の真比重は 0.8 以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲内にするのがよく、好ましくは 1.0 以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲、より好ましくは 1.5 以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲である。

なお、プラスチックデータハンドブック（伊藤公正編、工業調査会）や非金属材料データブック（日本規格協会）などによると、エポキシ樹脂の真比重は 1.0 以上 2.1 以下、アクリル樹脂の真比重は 1.0 以上で 1.4 以下、ポリイミド樹脂の真比重は 1.3 以上で 1.5 以下、ユリア樹脂の真比重は約 1.5、シリコーン樹脂の真比重は 1.7 以上で 2.0 以下である。

なお、図 1～図 3 に示す半導体発光デバイスの例では、蛍光体層 3 は蛍光体粒子と樹脂（母材）との混合体を用いているが、これに代えて、蛍光体材料を成形して（焼結して）蛍光体層を形成してもよい。

－一般的な製造方法－

本発明の半導体発光デバイスの具体的な製造方法の例については、後に詳しく説明するが、まず、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層 3 の製造方法の概略や、好ましい実施形態について説明する。

蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層 3 は、所定の範囲内にある真比重を有する母材 1 3 中に、所定の範囲内にある真比重を有する黄色系蛍光体粒子 2 を分散させた蛍光体ペーストを、半導体発光デバイスの所定の位置に、注入あるいは塗布などの方法によって配置し、該蛍光体ペーストを硬化することによって製造することができる。

蛍光体ペーストは、例えば、所定の蛍光体濃度となるように秤量した、黄色系蛍光体粒子 2 と樹脂などの母材 1 3 を混練することによって作製することができる。両者の混練には様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、乳鉢を用いた混練、攪拌機を用いた混練、ローラーを用いた混練などがある。

なお、両者の混練の際、黄色系蛍光体粒子 2 の母材 1 3 に対する好ましい重量割合（蛍光体濃度）は、10重量%以上で80重量%以下の範囲、より好ましくは20重量%以上で60重量%以下の範囲である。この範囲よりも蛍光体濃度が低い場合では、黄色系蛍光体の発光が弱い蛍光体層 3 になって、該蛍光体層 3 を用いて構成した半導体発光デバイスが、青味の強い光を放つようになり、色調の良好な白色光を得ることが困難になる。一方、この範囲よりも蛍光体濃度が高い場合では、黄色系蛍光体の発光が強い蛍光体層 3 になって、該蛍光体層 3 を用いて構成した半導体発光デバイスが、黄味の強い光を放つようになり、色調の良好な白色光を得ることが困難になる。

本発明の蛍光体層の製造方法にあつては、蛍光体ペーストの硬化方式は特定の方法に限定されるものではない。母材 1 3 として、二液混合によって硬化する材料を用いて蛍光体ペースト中で二液混合硬化が起こるようにして硬化してもよいし、熱硬化材料を用いて蛍光体ペーストを加熱することによって硬化してもよいし、光硬化材料を用いて光照射することによって硬化してもよい。いずれの蛍光体ペーストの硬化方法によっても、蛍光体層 3 を得ることができる。

蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層 3 を形成するには、母材 1 3 の中における黄色系蛍光体粒子 2 の粒子の沈降速度を抑制することが好ましい。

以下、参考のため、溶媒中を沈降する蛍光体粒子の沈降速度について簡単に説明する。ストークス（S t o k e s）の法則によれば、密度 ρ_1 粘性率 η （＝粘度、単位：P a · s または P（ポアズ））の流体中を沈降する、半径 r （単位：m）密度 ρ_2 の球状物体の沈降速度 u （m / s）は、下記式（5）

$$u = \{ 2 \times r^2 \times (\rho_2 - \rho_1) \times g \} / (9 \times \eta) \quad (5)$$

で表される。但し、式（5）において、 g は重力加速度（単位：m · s⁻²）である。

したがって、溶媒としての樹脂中を沈降する蛍光体粒子の沈降速度は、定性的

には、蛍光体粒子の中心粒径が小さいほど遅く、蛍光体粒子と樹脂の比重差が小さければ小さいほど遅く、樹脂の粘度が高ければ高いほど遅くなる。

上述のストークスの法則から、以下の手段 1. ～ 4. によって、黄色系蛍光体 3 の樹脂中における沈降速度を遅くすることが可能となる。

1. 真比重の小さな、軽い蛍光体粒子を用いる。
2. 真比重の大きな樹脂を用いる。
3. 中心粒径の小さな蛍光体粒子を用いる。
4. 粘度の高い樹脂を用いる。

但し、上記の方法 1. ～ 4. には、それぞれ、製造工程からみた制約、コストからみた制約、蛍光体層の発光性能からみた制約など、種々の制約がある。

本発明の蛍光体層の製造方法では、発光の主ピーク波長範囲と含まれる元素を限定した黄色系蛍光体粒子 2 の真比重と樹脂の真比重との両者を所定の範囲内に限定し、好ましい形態として、さらに黄色系蛍光体の中心粒径を所定の範囲内に限定し、さらに好ましい形態として、黄色系蛍光体の種類と組成を限定する。

まず、黄色系蛍光体粒子 2 として、Cd (カドミウム) を含まず、室温下における発光の主発光ピーク波長が 560 nm 以上で 600 nm 以下の範囲、好ましくは 560 nm を越え 600 nm 以下の範囲、より好ましくは 565 nm 以上で 600 nm 以下の範囲内にある蛍光体とする。次に、黄色系蛍光体粒子 2 の真比重を、3.0 以上で 4.65 以下の範囲、好ましくは 3.0 以上で 4.60 以下の範囲、より好ましくは 3.0 以上で 4.55 未満の範囲に限定するとともに、樹脂の真比重を 0.8 以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲、好ましくは 1.0 以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲、より好ましくは 1.5 以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲に限定する。

式 (5) に示すストークスの法則から分かるように、このようにすると、黄色系蛍光体粒子 2 と樹脂の比重差が少なくなつて、樹脂中における蛍光体粒子の沈降速度が遅くなり、結果として、上記蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層の製造が容易となる。

特に、Cd を含まない黄色系蛍光体としては、Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, ランタノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B

、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pの中から選ばれる少なくとも一つの元素と、O、S、Se、F、Cl、Brの中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体がある。なお、これらの元素は、有害性も比較的少ない。

なお、黄色系蛍光体粒子2の主ピーク波長を560nm以上で600nm以下の範囲に限定する理由は、好ましい色調の白色光を得るためである。また、樹脂の真比重を上記範囲内に限定する理由、および、Cdを含まない蛍光体に限定する理由についてはすでに記載した通りである。

本発明に係る半導体発光デバイスの発光層の製造方法では、基本的には黄色系蛍光体粒子2の種類については特に限定されるものではなく、Cdを含まず、室温下における発光の主発光ピーク波長が560nm以上で600nm以下の範囲内にあり、かつ、真比重が3.0以上で4.65以下の範囲内にある黄色系蛍光体粒子2であればよい。黄色系蛍光体粒子2は、先に説明した珪酸塩蛍光体粒子であってよいし、そうでなくてもよい。

一方、従来の半導体発光デバイスにおいては、蛍光体粒子として、有害物質を含まず、かつ、青色光励起で黄色系の光を放ち、かつ、本実施形態で説明したこのような真比重の範囲内にある軽い黄色系蛍光体粒子2は用いられておらず、真比重の大きな、黄色発光YAG系蛍光体を用いて上記蛍光体層を製造せざるを得なかった。黄色発光YAG系蛍光体粒子の真比重は、4.65を超え4.98程度以下の範囲であり、黄色系YAG系蛍光体粒子は、真比重が大きくなるにつれて発光スペクトルが長波長側にシフトするために、従来の発光デバイスでは、本実施形態の発光デバイスのような優れた特性を得ることは困難である。

本発明に係る好ましい形態では、黄色系蛍光体粒子2の中心粒径を、0.5μm以上で30μm以下の範囲、好ましくは1μm以上で25μm以下の範囲、より好ましくは3μm以上で20μm以下の範囲に限定する。なお、好ましい形態として、黄色系蛍光体粒子2の中心粒径を限定する理由についてはすでに説明した通りである。

さらに好ましい形態では、黄色系蛍光体粒子2として、先に説明した化学式(1)で表される化合物、つまり $(\text{Sr}_{1-a_1-b_1-x}\text{Ba}_{a_1}\text{Ca}_{b_1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}$

4 で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体を用いる。該珪酸塩蛍光体は、組成によって真比重が若干変動するものの、真比重が 3.0 以上で 4.65 以下の範囲内の黄色系蛍光体粒子 2 とすることが容易であるので、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層を容易に製造することが可能である。なお、化学式 (1) で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体の比重は、Ba 置換量が多いほど大きく、Ca 置換量が多いほど小さくなる。

ここで、蛍光体の真比重について補足説明する。マイクロメリテックス社製のマルチボリウム密度計 1305 を用い、He ガス置換法による定容量膨張法による蛍光体の真密度測定では、YAG 系蛍光体 ($(Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$: 主発光ピーク波長 565 nm)、珪酸塩蛍光体 ($(Ba_{0.05}Sr_{0.95}Eu_{0.02})_2SiO_4$: 主発光ピーク波長 575 nm)、組成の面でこれとは異なる Sr の少ない珪酸塩蛍光体 ($(Ba_{0.24}Sr_{0.74}Eu_{0.02})_2SiO_4$: 主発光ピーク波長 559 nm) の真比重は、各々、4.98、4.53、4.67 (測定精度 $\pm 1\%$) である。一例として、565 nm 付近に主発光ピークを有する発光を放つ蛍光体について記述すると、珪酸塩蛍光体の真比重は YAG 系蛍光体よりも約 10% 小さいことがわかった。

図 48 は、YAG 系蛍光体と珪酸塩蛍光体との真比重と主発光ピーク波長との関係を示す図である。図 48 からわかるように、560 nm 以上で 600 nm 以下の波長領域、特に 565 nm 以上で 600 nm 以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち、かつ、真比重が 4.65 以下の蛍光体は、YAG 系蛍光体では得ることができないか、または、仮に得ることができたとしても得ることが困難である。これに対して、化学式 (1) で表される化合物、つまり $(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$ で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体では、560 nm 以上で 600 nm 以下の波長領域、特に 565 nm 以上で 600 nm 以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち、かつ、真比重が 4.65 以下の蛍光体を容易に得ることができる。

次に、樹脂や蛍光体ペーストの粘度について説明する。本発明に係る半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法は、特に後述するような製造方法に限定されるものではない。しかし、上述のように、樹脂や蛍光体ペーストの粘度が低すぎる

と蛍光体粒子が重力によって沈降し、蛍光体粒子が樹脂中に分散した構造が得られなくなり、反面、樹脂の粘度があまりにも高い場合には、半導体発光デバイスの製造工程での取り扱いが面倒になるという不利益を招く。このような諸点を考慮すると、樹脂や蛍光体の粘度は、 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上で $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲、好ましくは $0.03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上で $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲、より好ましくは、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上で $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲である。ただし、樹脂や蛍光体ペーストなどの液状流体の粘度は温度と圧力によって変動し、温度が高ければ小さくなり、圧力が増すと大きくなるので、単純に規定することは困難であり、製造時において、圧力、温度をも含めた条件の調整により、樹脂や蛍光体ペーストの粘度を上述の範囲に調整することができればよい。

また、本発明に係る半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法においては、蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が 1 nm 以上で 100 nm 以下の範囲内、好ましくは 3 nm 以上で 50 nm 以下の範囲内にある超微粒子を含めた状態で、蛍光体ペーストを硬化して形成してもよい。

上記式(5)からわかるように、粒子の半径が極めて小さい超微粒子の蛍光体ペースト中での沈降速度は極めて遅い。したがって、このような超微粒子を蛍光体ペースト中に含めると、極めて遅く沈降する超微粒子が、黄色系蛍光体粒子2の粒子の沈降を阻害するように作用する。その結果、超微粒子を蛍光体ペーストに添加することにより、蛍光体ペースト中における黄色系蛍光体粒子2の沈降速度が遅くなり、樹脂中に蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層3が得られやすくなる。

このような超微粒子としては、例えば、アエロジル（デグサ社：独）の商品名で知られる二酸化珪素粉末がある。但し、蛍光体ペーストに添加しうる超微粒子の材料は、二酸化珪素に限定されるものではなく、一次粒子の平均径が 1 nm 以上で 100 nm 以下の範囲にある超微粒子材料であればよい。二酸化珪素以外の超微粒子材料として、例えば酸化アルミニウムなどもある。

なお、粒径が約 5 nm 以下の超微粒子は、先に説明したような、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器での測定は不可能である。したがって、電子顕微鏡観察によって得られる観察像をもとに各超微粒子の粒子径（直径）を実測し、その平

均値を一次粒子の平均径と定義するものとする。

以上説明したように、上記半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法を用いることによって、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層 3 を形成することができ、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を有する半導体発光デバイスにより、以下のような作用を奏し、顕著な効果を発揮することができる。

すなわち、このような蛍光体層は、光吸収因子や光散乱因子を実質的に含まないので、例えば、従来の蛍光体粒子同士が触接した蛍光体層と比較すると、蛍光体粒子同士が接触する確率が小さくなり、かつ、接触するとしても接触面積が大幅に小さくなり、蛍光体層中の光の吸収減衰因子を実質的に含まなくなる。このため、蛍光体層の光透過性が良好になり、青色 LED の青色光が吸収減衰することなく、蛍光体層を透過、あるいは、蛍光体の励起に寄与するようになる。また、蛍光体粒子の全表面を青色光が照射し得る状態の蛍光体層になるので、蛍光体粒子の励起断面積も実質的に増え、蛍光体層中の蛍光体粒子が効率よく発光することになる。なお、蛍光体粒子を照射するものの蛍光体の励起に寄与しない青色光は、蛍光体粒子表面で反射して蛍光体層の外部に青色光として放たれる。同じ種類の青色 LED を用いた場合、青色 LED が放つ青色光の出力は一定なので、青色 LED の青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色によって白色光を得る白色半導体発光デバイスでは、蛍光体層中の光の吸収減衰因子が少なければ、青色光の励起下で発光効率（外部量子効率）が低い蛍光体材料を用いた蛍光体層であっても、内部量子効率が高い蛍光体であれば、高い光束を放つことが可能になる。

また、半導体発光デバイスの蛍光体層の表面積（図 1 ～ 図 3 に示す半導体発光デバイスにおける蛍光体層 3 の最上面の面積）が同じ場合、本実施形態の半導体発光デバイスと同じ体積量の蛍光体粒子を使用した、多くの蛍光体粒子同士が互いに接触している従来の蛍光体層（図 7 における蛍光体層 3 参照）と比較すると、本実施形態のように樹脂中に蛍光体粒子が分散している構造の蛍光体層（たとえば図 2 に示す蛍光体層 3 参照）では、蛍光体層の実質厚みも増大する。したがって、本実施形態の半導体発光デバイスにおいては、蛍光体層 3 の表面凹凸が多少大きくなった場合でも、蛍光体層 3 の表面の凹凸が蛍光体層 3 の厚み変動に寄与する割合は小さくなり、蛍光体層 3 の厚み変動によって生じる発光むらも少な

くなる。

－第２の実施形態－

次に、本発明の発光装置の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えばＬＥＤ情報表示端末、ＬＥＤ交通信号灯、自動車のＬＥＤストップランプやＬＥＤ方向指示灯など）や各種照明装置（ＬＥＤ屋内外照明灯、車内ＬＥＤ灯、ＬＥＤ非常灯、ＬＥＤ面発光源など）を広く発光装置と定義している。

図４～図６は本発明の第２の実施形態に係る発光装置の例を示す斜視図である。図４は、本発明の第１例の発光装置であるスタンド型の照明装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図４に示すように、第１例の発光装置は、第１の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス１１を多数並べた照明部や、半導体発光デバイス１１を点灯させるためのスイッチ１２を備えており、スイッチ１２をＯＮすると、半導体発光デバイス１１が通電されて発光（図示せず）を放つようになる。

なお、図４に示す照明装置は発光装置の好ましい一例として示したものにすぎず、本発明に係る発光装置は、この例に限定されるものではない。本発明の発光装置は、たとえば第１の実施形態に開示したような本発明の半導体発光デバイス１１を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の発光装置は、第１の実施形態における白色系半導体発光デバイスと、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つＬＥＤとを組み合わせたものであってもよい。また、半導体発光デバイス１１が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、半導体発光デバイスからの光を収束させてレーザを放出する半導体レーザ放出タイプの照明装置であってもよい。これにより、照明装置としての視野性に優れるだけでなく、その光の強度も向上させることができる。

また、この第１例の照明装置において、好ましい色温度は２０００Ｋ以上で１２０００Ｋ以下の範囲、好ましくは３０００Ｋ以上で１００００Ｋ以下の範囲、さらに好ましくは３５００Ｋ以上で８０００Ｋ以下の範囲であるが、本発明に係る発光装置としての照明装置は、この範囲の色温度に限定されるものではない。

図 5 は、本発明の第 2 例の発光装置である画像表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図 5 に示すように、第 2 例の画像表示装置は、第 1 の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス 11 を多数マトリクス状に並べた表示部を備えている。そして、画像表示装置全体の寸法は任意に製作することができるが、幅が 1 c m 以上で 1 0 m 以下の範囲、高さが 1 c m 以上で 1 0 m 以下の範囲、奥行きが 5 m m 以上で 5 m 以下の範囲であることが好ましい。また、半導体発光デバイス 11 の個数は、画像表示装置の寸法に応じて選ぶことができる。

発光装置の一例であるこの画像表示装置は、第 1 例の照明装置と同様に、第 1 の実施形態で説明した半導体発光デバイス 11 を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の半導体発光デバイスの他に、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つ L E D と蛍光体層とを組み合わせただけのものであってもよい。また、半導体発光デバイス 11 が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状や、半導体発光デバイス 11 の配置形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、外観形状も特に限定されるものではない。

図 6 は、本発明の第 3 例の発光装置であるパターン表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図 6 に示すように、第 3 例のパターン表示装置は、第 1 の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス 11 が、各画素の発光、非発光に応じて 0 ～ 9 までの任意の数字を表示するように並べられた表示部を備えている。

ただし、パターン表示装置が表示するパターンは、図 6 に示す数字に限定されるものではなく、漢字、カタカナ、アルファベット、ギリシア文字などを表示するものであってもよい。また、パターン表示装置が数字を表示するものである場合でも、半導体発光デバイス 11 の大きさ、数、画素の形状などは、図 6 に示す構造に限定されるものではない。

発光装置の一例であるこのパターン表示装置は、第 1 例の照明装置と同様に、第 1 の実施形態で説明した半導体発光デバイス 11 を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の半導体発光デバイスの他に、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つ L E D と蛍光体層とを組み合わせただけのものであってもよい。ま

た、半導体発光デバイス 11 が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状や、半導体発光デバイス 11 の配置形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、外観形状も特に限定されるものではない。

なお、図 4～図 6 に示したような発光装置にあっては、一種類の LED チップだけを用いた複数個の半導体発光デバイス 11 を用いて構成した発光装置にすると、全く同じ駆動電圧や注入電流での各半導体発光デバイスの動作が可能になるという利点がある。また、その場合には、周囲温度などの外部要因による発光デバイスの特性変動もほぼ同一にできるようになり、電圧変化や温度変化に対する発光デバイスの発光強度や色調の変化率を少なくできるとともに、発光装置の回路構成をシンプルにできるという利点も得ることができる。

また、画素面がほぼ平坦な半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成すると、表示面が平坦な表示装置や面発光する照明装置など、発光面全体がほぼ平坦な発光装置が得られるので、良好な画質を有する画像表示装置や、デザイン性に優れた照明装置を提供することができる。

本発明に係る発光装置は、例えば照明装置や表示装置である場合に、第 1 の実施形態のような構造を有する半導体発光デバイスを用いることによって、色むらを抑制した発光装置とすることができる。第 1 の実施形態の半導体発光デバイスは色むらが少なく、その結果として製品歩留まりが高く、安価になる。したがって、第 1 の実施形態の半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成することによって、発光装置としての色むらが少なくなるだけでなく、製造コストの安価な発光装置を得ることができる。また、第 1 の実施形態の半導体発光デバイスは、従来の YAG 系蛍光体を用いた半導体発光デバイスを凌ぐ光束を放つので、発光装置全体の光束も向上する。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えば LED 情報表示端末、LED 交通信号灯、自動車の LED ストップランプや LED 方向指示灯など）や各種照明装置（LED 屋内外照明灯、車内 LED 灯、LED 非常灯、LED 面発光源など）を広く発光装置と定義している。

－半導体発光デバイスの製造方法に関する実施形態－

珪酸塩蛍光体の製造方法

本発明の半導体発光デバイスに用いる珪酸塩蛍光体の製造方法は、以下に説明する製造方法に限定されるものではないが、珪酸塩蛍光体は、例えば以下の方法によって製造することができる。

珪酸塩蛍光体は、例えば、

第1の処理：蛍光体原料の秤量・調合

第2の処理：蛍光体原料の混合

第3の処理：混合蛍光体原料の焼成

第4の処理：焼成物の後処理（解砕、分級、洗浄、乾燥など）

の各処理を経て得ることができる。以下、各処理の内容についてさらに詳しく説明する。

第1の処理：蛍光体原料の秤量・調合

まず、蛍光体原料を秤量・調合する。蛍光体原料としては、各種の、アルカリ土類金属化合物、珪素化合物、ユーロピウム化合物などの各種粉末を用いることができる。なお、上記アルカリ土類金属化合物の一例は、アルカリ土類金属の、炭酸塩（炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム）、硝酸塩（硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸カルシウム）、水酸化物（水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム）、酸化物（酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化カルシウム）、硫酸塩（硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム）、リン酸塩（リン酸ストロンチウム、リン酸バリウム、リン酸カルシウム）などである。また、ハロゲン化物（塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、弗化ストロンチウム、弗化バリウム、弗化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム、臭化カルシウムなど）も使用可能である。また、上記珪素化合物の一例は、二酸化珪素や一酸化珪素などの酸化物であるが、窒化珪素などの非酸化物も条件によっては使用し得る。なお、蛍光体原料同士の反応性を高める目的には、“アエロジル”の商品名で知られるデグサ社（独）製の、超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素を用いることが好ましい。また、上記ユーロピウム化合物の一例は、酸化ユーロピウム、弗化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなどである。なお、先に触れたゲルマニウムを含む蛍光体に関するゲルマニウム原料としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物を用いること

ができる。

そして、この第1の処理においては、アルカリ土類金属元素、珪素、ユーロピウム元素などが、蛍光体中で所望の元素割合になるように、これらアルカリ土類金属化合物、珪素化合物、ユーロピウム化合物を、秤量・調合する。

なお、蛍光体原料同士の反応性を高める目的で、蛍光体原料、あるいは、蛍光体原料の仮焼成物や一次焼成物に、フラックス（融剤）を混合して用いてもよい。上記フラックスとしては、各種の、ハロゲン化物や硼素化合物を用いることができる。上記ハロゲン化物としては、弗化ストロンチウム、弗化バリウム、弗化カルシウム、弗化ユーロピウム、弗化アンモニウム、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カリウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化ユーロピウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどがあり、硼素化合物としては、硼酸、酸化硼素、硼酸ストロンチウム、硼酸バリウム、硼酸カルシウムなどがある。なお、フラックスとして用いる化合物の、蛍光体1モルに対するモル数は、0.0001モル以上で1モル以下の範囲、通常は0.001モル以上で0.3モル以下の範囲にある。

第2の処理：蛍光体原料の混合

次に、上記第1の処理において秤量・調合した、所定のモル割合または重量割合の蛍光体原料を混合し、混合蛍光体原料を得る。蛍光体原料の混合には様々な手法を用いることができる。一例を上げると、乳鉢による混合、ボールミルによる混合、V字型混合機による混合、クロスロータリーミキサーによる混合、ジェットミルによる混合、攪拌機による混合などがあり、これらの混合方法は周知の技術である。また、混合方式としては、溶媒を全く用いず蛍光体原料だけを混合する乾式混合、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に蛍光体原料を投入し、上記溶媒中でこれを分散させて混合する湿式混合などを用いることができる。上記有機溶媒としては、エタノール、メタノールなどを使用することができる。なお、上記湿式混合を実施した場合、一般には、蛍光体原料と溶媒からなる懸濁液から、例えばブフナー濾過器などを用いて混合蛍光体原料を濾過し、その後、乾燥機などを用いて、濾過後の混合蛍光体原料を、60～200℃程度の温度で数時間～数十時間乾燥して混合蛍光体原料を得る。

第3の処理：混合蛍光体原料の焼成

次に、以下の手順により、混合蛍光体原料を焼成する。焼成には電気炉やガス炉などの加熱装置を用いる。加熱装置の種類は特に限定されるものではなく、混合蛍光体原料を所望温度の所望雰囲気中で所望時間、焼成し得るものであれば使用し得る。加熱装置として電気炉を用いる場合の一例を上げると、管状雰囲気炉、雰囲気制御箱形炉、ベルトコンベア炉、ローラーハース炉、トレイプッシャ連続炉などを用いることができる。また、一般には、混合蛍光体原料を、るつぼやボートなどの焼成容器に入れ、場合によっては焼成容器に蓋をし、焼成容器と共に加熱するが、焼成容器を用いずに混合蛍光体原料だけを焼成してもよい。なお、焼成容器としては、材質が、白金、石英、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリコンカーバイド、窒化珪素、磁器、カーボンなどからなるものが使用可能であり、場合によってはこれらを複合して用いる。

焼成温度は800℃以上で1600℃以下の範囲であれば、上記珪酸塩蛍光体を製造し得る。この温度範囲よりも焼成温度が高い場合には、蛍光体粒子同士が焼結あるいは融解するので粉末状の珪酸塩蛍光体を得ることが困難になり、一方、この温度範囲よりも焼成温度が低い場合には、蛍光体から高い発光を得ることが困難になる。但し、より高い発光効率を示す粉末状の珪酸塩蛍光体を得るためには、焼成温度は、1000℃以上で1500℃以下の範囲が好ましく、より好ましくは1100℃以上で1450℃以下の範囲、更に好ましくは1200℃以上で1400℃以下の範囲である。

また、焼成時間は10分以上で1000時間以下の範囲であれば足りるが、製造の効率向上や蛍光体の品質向上などの観点から、好ましい焼成時間は、30分以上で500時間以下の範囲、より好ましくは1時間以上で100時間以下の範囲である。焼成回数については特に制限されるものではないが、蛍光体の製造効率を高める観点から、少ない回数が望ましく、1回で済ませるに越したことはない。

焼成雰囲気は、大気中、減圧雰囲気、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、窒素雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気などのうちから任意に選択することができる。但し、発光中心としてEu²⁺イオンを蛍光体中に形成させる必要があるために、焼

成の最終的段階または最終に近い段階では、少なくとも Eu^{2+} イオンを蛍光体中に形成させうる雰囲気中で焼成する必要が有る。この雰囲気としては、装置が簡便で安価に済む理由や、ガスや材料の取り扱いが容易な理由から、窒素・水素の混合ガスや一酸化炭素による還元雰囲気、特に、窒素・水素の混合ガス雰囲気を用いることが好ましい。なお、窒素・水素混合ガス雰囲気に限定して説明すると、最小限の還元力の確保とガスの安全性確保の両観点から、水素濃度は 0.1 % 以上で 10 % 以下の範囲、特に、1 % 以上で 5 % 以下の範囲が良い。なお、混合蛍光体同士の反応を高める目的で、あらかじめ 400℃～1400℃の大気中などで仮焼成をしておくこともよい。

第4の処理：焼成物の後処理

最後に、上記焼成によって得られた焼成物（蛍光体）に後処理を施して珪酸塩蛍光体を得る。後処理は、主に、解砕工程（ほぐして粉末状にする工程をいう）、分級工程、洗浄工程、乾燥工程を含んでいる。

粉碎工程では、上記焼成によって得られた焼成直後の蛍光体（粒子の凝集体）を粒子状に砕く。なお、焼成物の解砕には様々な手法を用いることができる。一例を上げると、乳鉢による解砕、ボールミルによる解砕、V字型混合機を利用した解砕、クロスロータリーミキサーを利用した解砕、ジェットミルによる解砕、クラッシャー、モーターグライNDER、振動カップミル、ディスクミル、ロータースピードミル、カッティングミル、ハンマーミルによる解砕などがある。また、解砕方式としては、溶媒を全く用いず焼成物を解砕する乾式解砕、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に焼成物を投入し、上記溶媒中でこれを解砕する湿式解砕を用いることができる。上記有機溶媒としては、エタノール、メタノールなどが使用できる。

分級工程では、上記解砕によって得られた蛍光体粒子の集合体を、所定の粒度分布を持つ粒子集合体にする。分級には様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、篩いによる分級や、水あるいはアルコールなどの溶媒中における蛍光体粒子の沈降現象を利用した分級手法などがある。なお、篩による分級では、50～1000メッシュ程度の篩を用いて分級すると半導体発光デバイスへの適用に適する上記範囲（第1の実施形態で説明した範囲）内の中心粒径を有する

珪酸塩蛍光体を得ることができる。また、分級方式としても、溶媒を全く用いない乾式分級、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に解砕物を投入し、上記溶媒とともにこれを分級する湿式分級を用いることができる。シャープな粒度分布を得る目的で、これら複数の分級手法を用いる場合もある。

洗浄工程では、主に、上記焼成後に焼成物中に含まれる残留フラックス成分や、解砕あるいは分級工程中に製造物中に混入した微粒子を除去する。洗浄にも様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、酸による洗浄、アルカリによる洗浄、蒸留水や純水などの水による洗浄、エタノールやメタノールなどの有機溶媒による洗浄などがあり、解砕あるいは分級後の蛍光体粒子を、蛍光体材料の種類や組成に応じて適宜選択した溶媒を用いて洗浄する。なお、解砕あるいは分級工程を湿式にして、これらの工程が洗浄工程を兼ねるようにしてもよい。また、製造する蛍光体の種類によっては、洗浄工程を省略することもあり得る。

乾燥工程では、解砕工程、分級工程、洗浄工程を経て得られる蛍光体粒子の集合体を加熱し、これに多量または少量含まれる水や有機溶媒などの溶媒を蒸発、乾燥させて、最終製品または最終製品に近い蛍光体粒子の集合体を得る。乾燥にも様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、恒温乾燥機や真空乾燥機による乾燥である。なお、恒温乾燥機を用いる場合では、60～300℃程度の範囲内の温度で、30分～100時間程度乾燥させる。また、製造する蛍光体の種類によっては、洗浄工程と共に乾燥工程を省略することもあり得る。

なお、上記の解砕工程、分級工程、洗浄工程及び乾燥工程の組み合わせ方や、順序、回数などは、蛍光体の種類や目的に応じて、臨機応変に決定することができる。

－珪酸塩蛍光体の製造方法の具体例－

以下、珪酸塩蛍光体の製造方法の具体例を、フラックスの効果を交え、実験データを用いて説明する。

図11は、珪酸塩蛍光体の一次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）及び二次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）を一次焼成温度の関数として示す図である。同図に示す一次焼成後の発光強度は、 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ の蛍光体組成となるように調合した蛍光体原料を、室温から1400℃の

還元雰囲気（窒素水素混合ガス）中で2時間焼成（一次焼成）して得られた一次焼成物のデータである。また、同図に示す二次焼成後の発光強度は、フラックスとしての塩化バリウム（ BaCl_2 ）を、上記一次焼成物に、 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体： $\text{BaCl}_2 = 1\text{mol} : 0.1\text{mol}$ となる割合に秤量して添加し、十分混合した後、 1400°C の還元雰囲気中で2時間焼成（二次焼成）して得られた二次焼成物のデータである。同図に示す一次焼成物の発光強度は、参考のために示したものである。この珪酸塩蛍光体は、このように、一次焼成（但し、省略することもできる）、フラックス添加・混合、二次焼成の焼成手順を経て製造することが可能である。

なお、一次焼成物のX線回折パターンから、少なくとも 800°C 以上の一次焼成温度で焼成した一次焼成物中には、斜方晶系の結晶構造を有する $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体が存在することが確認されている。また、 1000°C 、 1200°C 、 1400°C の一次焼成温度での焼成によって得られた一次焼成物は、斜方晶系の結晶構造を有し、ほぼ単一結晶相である珪酸塩蛍光体であることも確認している。

また、二次焼成物のX線回折パターンから、一次焼成温度に関係なく、全ての二次焼成物が、斜方晶系の結晶構造を有する $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体であることを確認している。すなわち、図11は、フラックスを用いなくとも、 $800\sim 1400^\circ\text{C}$ の一次焼成によって、珪酸塩蛍光体を得ることができ、室温（一次焼成なし） $\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で焼成した一次焼成物にフラックスを添加混合して再焼成（二次焼成）すると、さらに発光強度の強い（フラックスを用いない場合の約1.4～1.6倍）珪酸塩蛍光体を得ることができることを示している。

－半導体発光デバイスの製造方法の第1の具体例－

次に、本発明の半導体発光デバイスの製造方法の具体例について図面を参照しながら説明する。第1の具体例として、トランスファー工法による白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図12（a）～（d）は、第1の具体例における半導体発光デバイスの製造工程を示す断面図である。

まず、図12(a)に示す青色LEDである青色発光半導体チップ101を準備する。この青色発光半導体チップ101は、例えば、GaNなどを用いた450nm～560nmの範囲に発光スペクトルのピークを有する青色LEDであり、主面上にアノード101aとカソード101bとを有している。

そして、図12(b)に示す工程で、青色発光半導体チップ101をツェナーダイオード102上にフリップチップ接続法により搭載し固定する。この際、青色発光半導体素子101とツェナーダイオード102とを互いに電氣的に接続する。具体的には、青色発光半導体チップ101のアノード101aとツェナーダイオードのカソード102bとを互いに電氣的に接続し、青色発光半導体チップ101のカソード101bとツェナーダイオード102のアノード102aとを互いに電氣的に接続する。

つぎに、図12(c)に示す工程で、青色発光半導体チップ101が固定されたツェナーダイオード102を基板103上に搭載し固定する。この際、基板103上へ銀ペーストなどの接着材料を用いてツェナーダイオード102を基板103上に固定する。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

その後、ツェナーダイオード102のアノード102aを基板103に設けられた所定の電極端子104に接続する。本実施形態においては、この接続には金ワイヤー105を用いてアノード102aを電極端子104に接続している。これにより、青色発光半導体チップ101のカソード101bが基板103の電極端子104に電氣的に接続される。なお、ツェナーダイオード102のカソード102bを基板103に設けられた電極端子104に接続してもよいし、ツェナーダイオード102のアノード102a及びカソード102bを基板103に設けられた個別の電極端子104に接続してもよい。

つぎに、図12(d)に示す工程で、青色発光半導体チップ101（青色LED）から発する光が通過するように、蛍光体粒子を有する樹脂を形成する。具体的には、基板103を所定の型107内に配置し、封止樹脂をこの型107に流し込む。一般には、多数の型107を有する封止装置を用いて、白色の光を放つ多数の半導体発光デバイスを一度に形成する。ここで、封止樹脂としては、エポ

キシ樹脂 106 の中に蛍光体粒子 108 を分散させたものを用いる。この後、白色の光を放つ半導体発光デバイスを型 107 から分離する。エポキシ樹脂は日東電工社製 N T T 8 5 0 6 のエポキシ樹脂を使用した。この後、エポキシ樹脂を硬化させる。

図 13 (a), (b) は、それぞれ順に、第 1 の具体例の製造工程によって形成された半導体発光デバイスの上面図及び断面図である。ただし、図 13 (a) においては、エポキシ樹脂 106 及び蛍光体粒子 108 を透明体として扱っている。図 13 (a), (b) に示すように、基板 103 上に、ツェナーダイオード 102 を介して搭載された青色発光半導体チップ（青色 LED 101）と、エポキシ樹脂 106 中に蛍光体粒子（黄色蛍光体粒子） 108 が比較的均一に分散して存在している蛍光体層 109 を有する半導体発光デバイスが得られる。

以上、トランスファー工法による白色発光半導体デバイスの製造方法としては、青色発光素子である青色 LED 101 をツェナーダイオード 102（基板）に接続する工程と、青色 LED 101 から発する光が通過するように蛍光体粒子 108 と樹脂 106 とを設ける工程とを有している。

さらに、詳細には、図 49 に示すように、ツェナーダイオード 102 を複数有するウエハ 109 上に青色発光素子である青色 LED を各々のツェナーダイオードに接続する工程と、青色 LED から発する光が通過するように蛍光体を有する樹脂を設ける工程と、ツェナーダイオードを各々分離する工程とをしている。

このような製造方法により、青色 LED と、青色 LED に電氣的に接続されるツェナーダイオード（基板）と、青色 LED から発する光が通過するよう設けられた蛍光体粒子が樹脂中に分散された蛍光体層とを有する白色発光の半導体発光デバイスを製造することができる。

なお、ツェナーダイオードがなく、青色 LED と、青色 LED から発する光が通過するように蛍光体粒子を樹脂中に分散してなる蛍光体層とを有する白色発光の半導体発光デバイスを製造することもできる。

なお、本具体例における青色 LED を構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体がある。蛍光体材料としては上述した第 1 の実施形態において述べた蛍光体を用いることができ、特に、珪

酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

－半導体発光デバイスの製造方法の第２の具体例－

第２の具体例として、砲弾型の白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図１４（ａ）～（ｃ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。図１５（ａ），（ｂ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち後半部分を示す断面図である。

まず、図１４（ａ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１を台１１０（リードフレーム）上に搭載し固定する。この台１１０は青色発光半導体素子１０１を配置するための凹部１１１と凹部１１１に接続された端子１１２と、凹部１１１に接続されない端子１１３とを有する。実際には、端子１１２と端子１１３とはこれら端子が離れるのを防止するために端子と同じ金属で凹部１１１の反対側で接続されているが、後の工程でこの接続は切断される。また、端子１１２は凹部１１１に接続されていなくてもよい。ここで、図１４（ａ）に示すように、青色ＬＥＤ１０１は凹部１１１の底面上に配置され、銀ペーストなどの接着材料を用いて端子１１２に固定される。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

この後、図１４（ｂ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１のアノード及びカソードと端子１１２ｃ，１１３とをそれぞれ金ワイヤー１１４により電氣的に接続する。

つぎに、図１４（ｃ）に示す工程で、凹部１１１に、蛍光体粒子１１６と樹脂１１５との混合体を台１１０の凹部１１１内に流し込む。ここで、樹脂１１５にはエポキシ樹脂を用い、このエポキシ樹脂中に蛍光体粒子１１６が分散している。そして、このエポキシ樹脂を加熱温度１１５℃，加熱時間１２時間の条件、又は加熱温度１２０℃，加熱時間５時間の条件で硬化する。これにより、蛍光体粒子１１６が樹脂１１５中に分散した蛍光体層１１９を形成する。この第２の具体例では、エポキシ樹脂としてファインポリマーズ社製のエポキシ樹脂を使用した。なお、凹部１１１内に流し込まれる樹脂１１５として、熱による硬化を要しない樹脂材料、例えば紫外線照射により硬化するエポキシ樹脂（油化セル社製ＹＬ

6 6 6 3) や、硬化剤により硬化する樹脂材料を用いると、加熱の際における樹脂 1 1 5 の軟化を抑制することができる。したがって、樹脂 1 1 5 の硬化の前に樹脂 1 1 5 が軟化することに起因する、蛍光体粒子 1 1 6 の沈降の促進という現象を妨げることができる。従って、熱による硬化を要しない樹脂材料を用いることにより、樹脂 1 1 5 中の蛍光体 1 1 6 の分散性をより均一にすることができる。

この後、図 1 5 (a) に示す工程で、この台 1 1 0 を所定の型 1 1 7 に反転させて配置し、封止のための樹脂 1 1 8 をこの型 1 1 7 に流し込む。ここで、封止のための樹脂 1 1 8 にはエポキシ樹脂をもちいた。なお、この封止のための樹脂 1 1 8 は、白色発光デバイスの信頼性の観点から熱により硬化するエポキシ樹脂を用いるのが望ましい。しかしながら、熱により硬化しない樹脂を用いることも可能である。

この後、樹脂を硬化させることにより、図 1 5 (b) に示すような砲弾型の白色発光の半導体発光デバイスが得られる。すなわち、蛍光体粒子 1 1 6 が樹脂 1 1 5 中で分散した蛍光体層 1 1 9 を有し、第 1 の実施形態で説明したような色調の良好な白色光を放つ砲弾型半導体発光デバイスが得られる。

ここで、青色 LED 1 0 1 を設置する台 1 1 0 は断面が凹形状であればよい。したがって、台 1 1 0 は、青色 LED を接地するための設置部 1 1 2 a (ここでは凹部の底面) と、設置部 1 1 2 a を囲む側部 1 1 2 b と、端子 1 1 2 c, 1 1 3 とを備え、設置部 1 1 2 a と側部 1 1 2 b とで構成された空間 (凹部 1 1 1) に蛍光体層を設けることが可能な構造を有している。凹部 1 1 1 の形状は、一方の底面が開放された円柱、多角柱や、底面が開放された円錐、多角錐や、更に、上面又は下面が開放された円錐台、多角錐台のいずれでもよい。

このように、側部 1 1 2 b が、設置部 1 1 2 a (底面) に設置された青色 LED 1 0 1 が発する光を反射する構成とすることにより、半導体発光デバイス全体の外部光取出効率を向上することができる。

また、蛍光体粒子 1 1 6 が分散された樹脂 1 1 5 を、凹部 1 1 1 の側部の高さより低い位置まで充填すること、つまり蛍光体層 1 1 9 が凹部 1 1 1 の上端に達していないことが望ましい。これは、凹部 1 1 1 の形状が、円柱、多角柱、円錐

、多角錐、円錐台、多角錐台のいずれの場合にも、共通することである。これにより、白色発光の半導体発光デバイスを複数個設け、各々の半導体発光デバイスからの発光を利用する場合、ある半導体発光デバイスと、それに隣接する半導体発光デバイスとの間において、一方が発した青色光が他方の半導体発光デバイスの樹脂中の蛍光体粒子を励起し、クロストークを起すという不具合を解消することができる。特に、この青色発光半導体素子の青色光とこの青色光によって励起された蛍光体の黄色光により白色光を発する素子においては、青色光が外部にも放たれる構造となっているので、このようなクロストークの問題は重大となるが、蛍光体層 119 が、凹部 111 の側部 112 b の高さより低いことにより、このようなクロストークを解消できる。

以上のように、第 2 の具体例における半導体発光デバイスの製造方法は、青色 LED 101 を設置部 112 a に接地する工程（又は手段）と、青色 LED から発する光が通過するように、蛍光体粒子 116 と樹脂 115 との混合体からなる蛍光体層 119 を形成する工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。

さらに詳細には、上記樹脂を設ける工程（又は手段）は、設置部 112 a と側部 112 b との間に形成される凹部 111 に、

設ける工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。更に詳細には、上記青色発光ダイオードを設置部に設ける工程（又は手段）と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有する第 1 の樹脂を設ける工程（又は手段）と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有さない第 2 の樹脂を設ける工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。ここで、第 1 の樹脂には熱により硬化しない樹脂を、第 2 の樹脂には熱により硬化する樹脂を選択することが望ましい。

なお、青色 LED を構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体を用いることができる。蛍光体材料としては、第 1 の実施形態で説明した材料を用いることができ、特に、珪酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

本具体例では、樹脂 1 2 5 としてエポキシ樹脂を用いたが、シリコン樹脂など他の樹脂を用いてもよい。

また、青色LEDのアノード及びカソードと各端子との間の電氣的接続は、金ワイヤーにより行なったが、ワイヤーとしては電氣的接続ができる材料であれば良く。例えば、アルミワイヤーなどを用いてもよい。

－半導体発光デバイスの製造方法の第3の具体例－

第3の具体例として、サイドビュー型の白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図16(a)～(c)は、第3の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

まず、図16(a)に示す工程で、青色LED 1 0 1 を筐体 1 2 0 上に搭載し固定する。この筐体 1 2 0 は、青色LED 1 0 1 を配置するための基部 1 2 0 と、側部 1 2 1 と、凹部 1 2 8 の底面上から筐体 1 2 0 の側部 1 2 1 を貫通して外方に取り出された外部接続端子 1 2 2, 1 2 3 とを有する。ここで、図16(a)に示すように、青色LED 1 0 1 は凹部 1 2 8 の底面に設置され銀ペーストなどの接着材料を用いて固定される。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

この後、図16(b)に示す工程で、青色LED 1 0 1 のアノード及びカソードと、端子 1 2 2, 1 2 3 とを、それぞれ金ワイヤー 1 2 4 により電氣的に接続する。

つぎに、図16(c)に示す工程で、樹脂 1 2 5 及び蛍光体粒子 1 2 6 の混合体を筐体 1 2 0 の凹部 1 2 8 内に流し込む。この具体例では、樹脂 1 2 5 としてエポキシ樹脂を用い、このエポキシ樹脂の中に蛍光体粒子 1 2 6 を分散させている。そして、このエポキシ樹脂を加熱温度 1 1 5 ℃、加熱時間 1 2 時間の条件、又は加熱温度 1 2 0 ℃、加熱時間 5 時間の条件で硬化する。これにより、蛍光体粒子 1 1 6 が樹脂 1 1 5 中に分散した蛍光体層 1 1 9 を形成する。この第2の具体例では、エポキシ樹脂としてファインポリマーズ社製のエポキシ樹脂を使用した。なお、凹部 1 2 8 内に流し込まれる樹脂 1 2 5 として、熱による硬化を要しない樹脂材料、例えば紫外線照射により硬化するエポキシ樹脂（油化セル社製 Y L 6 6 6 3）や、硬化剤により硬化する樹脂材料を用いると、加熱の際における

樹脂 125 の軟化を抑制することができる。したがって、樹脂 125 の硬化の前に樹脂 125 が軟化することに起因する、蛍光体粒子 126 の沈降の促進という現象を妨げることができる。従って、熱による硬化を要しない樹脂材料を用いることにより、樹脂 125 中の蛍光体 126 の分散性をより均一にすることができる。

この後、樹脂を硬化させることにより、図 16 (c) に示すようなサイドビュー型の白色発光の半導体発光デバイスが得られる。すなわち、蛍光体粒子 126 が樹脂 125 中で分散した蛍光体層 129 を有し、第 1 の実施形態で説明したような色調の良好な白色光を放つ砲弾型半導体発光デバイスが得られる。

ここで、青色 LED 101 を設置する筐体 120 は断面が凹形状であればよい。したがって、筐体 120 は、青色 LED を接地するための基部 120 と、基部 120 上で凹部 128 を囲む側部 121 と、外部接続端子 122, 123 とを備え、基部 120 と側部 121 とで構成された空間（凹部 128）に蛍光体層を設けることが可能な構造を有している。凹部 128 の形状は、一方の底面が開放された円柱、多角柱や、底面が開放された円錐、多角錐や、更に、上面又は下面が開放された円錐台、多角錐台のいずれでもよい。

このように、側部 121 が、基部 120 に設置された青色 LED 101 が発する光を反射する反射板として機能する構成とすることにより、半導体発光デバイス全体の外部光取出効率を向上することができる。

また、蛍光体粒子 126 が分散された樹脂 125 を、側部 121（凹部の側壁）の高さより低い位置まで充填すること、つまり蛍光体層 129 が凹部 111 の上端に達していないことが望ましい。これは、凹部 128 の形状が、円柱、多角柱、円錐、多角錐、円錐台、多角錐台などのいずれの場合にも共通することである。これにより、白色発光の半導体発光デバイスを複数個設け、各々の半導体発光デバイスからの発光を利用する場合、ある半導体発光デバイスと、それに隣接する半導体発光デバイスとの間において、一方が発した青色光が他方の半導体発光デバイスの樹脂中の蛍光体粒子を励起し、クロストークを起すという不具合を解消することができる。特に、この青色発光半導体素子の青色光とこの青色光によって励起された蛍光体の黄色光により白色光を発する素子においては、青色光

が外部にも放たれる構造となっているので、このようなクロストークの問題は重大となるが、蛍光体層 1 2 9 が、側部 1 2 1 の高さより低いことにより、このようなクロストークを解消できる。

以上のように、第 2 の具体例における半導体発光デバイスの製造方法は、青色 LED 1 0 1（青色発光素子）を基部 1 2 0 に設置する工程と、青色 LED から発する光が通過するように、蛍光体粒子 1 1 6 と樹脂 1 1 5 との混合体からなる蛍光体層 1 1 9 を形成する工程とを有する製造方法である。

さらに、詳細には、青色発光素子を基部に設置する工程と、青色発光素子から発する光が通過するように、蛍光体層を設ける工程と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有していない透過性樹脂を設ける工程とを有する製造方法である。ここで、蛍光体層を構成する樹脂には熱により硬化しない樹脂を、蛍光体を有していない樹脂には熱により硬化する樹脂を選択することが望ましい。

なお、青色 LED を構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体を用いることができる。蛍光体材料としては、第 1 の実施形態で説明した材料を用いることができ、特に、珪酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

本具体例では、樹脂 1 2 5 としてエポキシ樹脂を用いたが、シリコン樹脂など他の樹脂を用いてもよい。

また、青色 LED のアノード及びカソードと各端子との間の電氣的接続は、金ワイヤーにより行なったが、ワイヤーとしては電氣的接続ができる材料であれば良く。例えば、アルミワイヤーなどを用いてもよい。

ここで、上記各具体例に係る半導体発光装置の製造工程において、蛍光体粒子は樹脂中でできるだけ均一に分散していることが望ましい。そこで、半導体発光デバイスの製造工程において、蛍光体粒子を樹脂中で均一に分散させるための具体例について、以下に説明する。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第 1 の具体例－

第 1 の具体例では、樹脂の硬化中に振動を加える方法及び装置について説明する。図 1 7（a），（b）は、半導体発光デバイスの製造工程で超音波振動を加

える2つの方法をそれぞれ示す平面図である。すなわち、図17(a)に示すように、超音波振動層130(KA I J O D E N N K I社製)中に型107を設置して、樹脂106を硬化させている間、型107全体に振動を加えることにより樹脂106中に蛍光体粒子108を均一に分散させることができる。また、図17(b)に示すように、振動付加手段131(超音波ホーンなど)により型107に直接振動を加えてもよい。例えば樹脂106と蛍光体粒子108との比重差が大きいために、図21(b)に示すごとく、蛍光体層109中で樹脂106の底部に蛍光体粒子108が沈降していたとしても、図17(a), (b)に示すように、型107を振動させることにより、蛍光体粒子108及び樹脂106が振動して図21(d)に示すように、樹脂106中に蛍光体粒子108が均一に分散するようになる。

図18(a), (b)は、半導体発光デバイスの製造方法の第1の具体例(砲弾型半導体発光デバイスの製造方法)における超音波振動を加える2つの方法をそれぞれ示す平面図であって、図15(b)に示す工程で、超音波振動を加える際の状態を示している。すなわち、図18(a)に示すように、超音波振動層130(KA I J O D E N N K I社製)中に型117を設置して、樹脂115を硬化させている間、型117全体に振動を加えることにより樹脂115中に蛍光体粒子116を均一に分散させることができる。また、図18(b)に示すように、振動付加手段131(超音波ホーンなど)により型117に直接振動を加えてもよい。例えば樹脂115と蛍光体粒子116との比重差が大きいために、図21(a)に示すごとく、蛍光体層119中で樹脂115の底部に蛍光体粒子116が沈降していたとしても、図18(a), (b)に示すように、型117を振動させることにより、蛍光体粒子116及び樹脂115が振動して図21(c)に示すように、樹脂115中に蛍光体粒子116が均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第3の具体例(サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法)の図16(c)に示す工程で、超音波振動装置130又は超音波付加手段131を使用することができる。その場合にも、例えば樹脂125と蛍光体粒子126との比重差が大きいために、蛍光体層129中で樹脂125の底部に蛍光体粒子126が沈降していたとしても、蛍光体粒子126

及び樹脂 1 2 5 を振動させることにより、樹脂 1 2 5 中に蛍光体粒子 1 2 6 が均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第 2 の具体例－

第 2 の具体例では、樹脂の硬化中に型を上下反転させる方法及び装置について説明する。図 1 9 (a), (b) は、半導体発光デバイスの製造工程中において型を上下反転させる方法を示す平面図であって、型を上下反転させる際の状態を示している。すなわち、図 1 9 (a) に示すように、回転軸 1 4 1 と回転軸 1 4 1 を回転させる駆動モータ（図示せず）とを有する反転手段を用い、型 1 0 7 に回転軸 1 4 1 を取り付けて、樹脂 1 0 6 を硬化させている間、型 1 0 7 全体を図 1 9 (a) に示す正常位置と図 1 9 (b) に示す反転位置との間で繰り返し上下反転させることにより、樹脂 1 0 6 中に蛍光体粒子 1 0 8 を均一に分散させることができる。例えば樹脂 1 0 6 と蛍光体粒子 1 0 8 との比重差が大きいために、図 2 1 (b) に示すごとく、蛍光体層 1 0 9 中で樹脂 1 0 6 の底部に蛍光体粒子 1 0 8 が沈降していたとしても、図 1 9 (a), (b) に示すように、型 1 0 7 を上下反転させることにより、蛍光体粒子 1 0 6 及び樹脂 1 0 6 が移動して図 2 1 (d) に示すように、樹脂 1 0 6 中に蛍光体粒子 1 0 8 が均一に分散するようになる。

ここで、型 1 0 7 を反転させる回数は多ければ多いほど樹脂 1 0 6 中の蛍光体粒子 1 0 8 の分散性がよくなる。また、樹脂は最初の 1 時間で全体の約 9 0 % が硬化するため、この 1 時間内に型 1 0 7 すなわち樹脂 1 0 6 を上下反転させることが望ましい。

図 2 0 (a), (b) は、半導体発光デバイスの第 2 の具体例に係る製造工程中の図 1 5 (a) に示す工程で、型を上下反転させる際の状態を示している。すなわち、図 2 0 (a) に示すように、回転軸 1 4 1 と回転軸 1 4 1 を回転させる駆動モータ（図示せず）とを有する反転手段を用い、型 1 1 7 に回転軸 1 4 1 を取り付けて、樹脂 1 1 5 を硬化させている間、型 1 1 7 全体を図 2 0 (a) に示す正常位置と図 2 0 (b) に示す反転位置との間で繰り返し上下反転させることにより、樹脂 1 1 5 中に蛍光体粒子 1 1 6 を均一に分散させることができる。例えば樹脂 1 1 5 と蛍光体粒子 1 1 6 との比重差が大きいために、図 2 1 (a) に

示すごとく、蛍光体層 1 1 9 中で樹脂 1 1 5 の底部に蛍光体粒子 1 1 6 が沈降していたとしても、図 1 8 (a), (b) に示すように、型 1 1 7 を上下反転させることにより、蛍光体粒子 1 1 6 及び樹脂 1 1 5 が移動して図 2 1 (c) に示すように、樹脂 1 1 5 中に蛍光体粒子 1 1 6 が均一に分散するようになる。

この場合にも、型 1 1 7 を反転させる回数は多ければ多いほど樹脂 1 1 5 中の蛍光体粒子 1 1 6 の分散性がよくなる。また、樹脂は最初の 1 時間で全体の約 90 % が硬化するため、この 1 時間内に型 1 1 7 すなわち樹脂 1 1 5 を上下反転させることが望ましい。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第 3 の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図 1 6 (c) に示す工程で、反転手段を使用することができる。その場合にも、例えば樹脂 1 2 5 と蛍光体粒子 1 2 6 との比重差が大きいために、蛍光体層 1 2 9 中で樹脂 1 2 5 の底部に蛍光体粒子 1 2 6 が沈降していたとしても、蛍光体粒子 1 2 6 及び樹脂 1 2 5 を上下反転させることにより、樹脂 1 2 5 中に蛍光体粒子 1 2 6 が均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第 3 の具体例－

第 3 の具体例では、樹脂を凹部や型に充填した後硬化させる処理を複数回に分けて行なう方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造方法の第 1 の具体例（トランスファー工法）の図 1 2 (d) に示す工程において、蛍光体粒子 1 0 8 を含む樹脂 1 0 6 を全量の 1 / 3 ずつ型 1 0 7 に充填し、加熱時間を 5 時間とし、加熱温度を 1 2 0 °C として樹脂 1 0 6 を硬化させる。この処理を 3 回繰り返すことにより、型 1 0 7 に蛍光体層 1 0 9 を形成する。

このように、樹脂の充填・硬化を複数回に分けて行なうことにより、図 2 1 (b) に示すごとく蛍光体層 1 0 9 中で樹脂 1 0 6 の底部に蛍光体粒子 1 0 8 が沈降することがなく、樹脂 1 0 6 中に蛍光体粒子 1 0 8 が比較的均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第 2 の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）の図 1 4 (c) に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第 3 の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図 1 6

(c) に示す工程で、型又は凹部への樹脂の充填・硬化を複数回行なうことにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

ここで、型や凹部に樹脂を充填・硬化する回数を多くするほど樹脂中の蛍光体粒子の分散性がよくなる。ただし、その回数を多くすれば製造時間が長くなるため5回以下の回数であることが望ましく、特に、3回程度がもっとも望ましい。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第4の具体例－

第4の具体例では、蛍光体層を形成する際に高粘度の樹脂を使用する方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造工程（例えば図17(c)に示す工程）において、蛍光体粒子108を含む樹脂106の粘度を高い粘度とすることにより、樹脂106の硬化中に蛍光体粒子108が沈降しないようにすることができる。この具体例では、樹脂106の粘度として蛍光体粒子108が沈降しない程度の粘度とする。好ましくは、 $1\text{ Pa}\cdot\text{S}$ 以上で $100\text{ Pa}\cdot\text{S}$ 以下の範囲内の粘度である。

このように、高粘度の樹脂を用いることにより、図21(b)に示すごとく蛍光体層109中で樹脂106の底部に蛍光体粒子108が沈降することがなく、樹脂106中に蛍光体粒子108が比較的均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第2の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）の図14(c)に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第3の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図16(c)に示す工程で、高粘度の樹脂を用いることにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第5の具体例－

第5の具体例では、蛍光体層を形成する際に硬化のために加熱を必要としない樹脂を使用する方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造工程（例えば、図12(d)に示す工程）において、蛍光体粒子108を含む樹脂106として、紫外線により硬化する樹脂（油化セル社製YL6663）（以下、紫外線硬化型樹脂という。）を用いる。また、樹脂106として樹脂硬化剤により硬化する樹脂以下、

二液硬化樹脂という。)を用いてもよい。

その結果、熱による硬化する樹脂では、硬化の前に樹脂の粘度が低下する時期があるために、蛍光体粒子108の若干の沈降が見られるのに対し、熱による硬化を行なわない紫外線硬化型樹脂や二液硬化樹脂を用いると、蛍光体粒子108が比較的均一に樹脂106中で分散していることが知見された。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第2の具体例(砲弾型半導体発光デバイスの製造方法)の図14(c)に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第3の具体例(サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法)の図16(c)に示す工程で、熱による硬化を行なわない紫外線硬化型樹脂や二液硬化樹脂を用いることにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

そして、上記第1～第5の具体例のように、蛍光体粒子をより均一に樹脂中に分散させる工程又は手段を設けることにより、下記のような効果を得ることができる。蛍光体粒子を均一に、特に、樹脂中で縦方向に均一に分散させることにより、蛍光体粒子が偏って存在する場合に比べ、青色LEDが発する青色光(450nm～560nmの間に発光スペクトルのピークを有する光)が偏って存在する蛍光体粒子に過度に封じ込められることなく外部に取り出すことができ、適当な白色光を得ることができる。

また、蛍光体粒子が発する蛍光自体も、偏って存在する蛍光体粒子に過度に封じ込められるようなことがなく、外部に取り出すことが可能となる。

さらに、蛍光体粒子が樹脂中で偏って存在する場合、特に図21(a)、(c)に示すように、蛍光体が基板103上に沈降してしまった場合に比して、同じ青色LEDを用いた場合において10%程度少ない蛍光体量でも同じ色温度の白色発光半導体素子ができるとともに、同じ色温度で輝度、強度を増加させることもできる。

なお、上記第1～第5の具体例の工程又は手段は、単独でも効果を得られるが二以上を行うことにより更なる相乗効果が得られる。

－蛍光体層の攪拌に関する具体例－

図22は、半導体発光デバイスのキャビティ内に珪酸塩蛍光体を含む蛍光体ペ

ーストを流し込む際に用いられる蛍光体ペースト吐出装置の好ましい具体例を示す断面図である。図 22 において、200 は原料タンク、201 はヘッド、CA は半導体発光デバイスのキャビティ、204 はポンプ、205 は分散ノズル、206 は蛍光体ペースト、207 は蛍光体ペースト 206 中に含まれる蛍光体粒子、208 は蛍光体ペースト 206 中の樹脂である。ヘッド 201 は、例えば、原料タンク 200 から移動してきた蛍光体ペースト 206 を貯えるタンク室 202 と、蛍光体ペースト 206 をキャビティ CA に噴出するノズル 203 と、タンク室 202 内に配置された金属球 S とを備えている。原料タンク 200 に貯えられた蛍光体ペーストは、循環ポンプ 204 の加圧によってタンク室 202 に供給されて、ノズル 203 からキャビティ CA に連続的に噴出される。

原料タンク 200 内やタンク室 202 に貯えられた蛍光体ペースト 206 は、時間の経過にしたがって蛍光体粒子 207 が凝集し、蛍光体粒子 207 の凝集物が形成される傾向がある。蛍光体粒子 207 の凝集物が形成されると、ノズル 203 の目詰まりが発生したり、噴出される蛍光体ペースト 206 中の蛍光体粒子 207 の濃度が増加してしまい、キャビティ CA 内で蛍光体粒子 207 を均一に分散させることが困難になる場合がある。そこで、本具体例の蛍光体ペースト吐出装置では、原料タンク 200、タンク室 202 に貯えられた蛍光体ペースト 207 を攪拌させることによって、蛍光体粒子 207 の凝集物の形成を抑制するようになっている。図 22 に示す例では、原料タンク 200 やタンク室 202 に金属球 S が入っており、金属球 S を磁力によってタンク内で移動させることによって蛍光体ペースト 207 を攪拌することが可能になっている。これにより、原料タンク 200 やタンク室 202 内での蛍光体の凝集が抑制される。

なお、原料タンク 200 やタンク室 202 内の蛍光体ペースト 207 の攪拌方法は、図 22 に示すような金属球 S を用いる方法に限定されず、タンク室等の内部において蛍光体ペースト 207 の濃度分布の変化をできるだけ抑制する方法であれば、多の方法を採用することができる。例えば、タンク室 202 に振動を与えてもいいし、タンク室 202 に攪拌部材を付設しておくだけでもよい。また、原料タンク 200 内にフィルタを設置しておき、原料タンク 200 内にフィルタを介して蛍光体ペースト 206 を供給することによって、凝集物を解体すること

ができるようになる。

さらに、本具体例の蛍光体ペースト吐出装置には、蛍光体ペースト206の流速を制御する分散ノズル205が設けられている。蛍光体ペースト206が分散ノズル205を通過する際、蛍光体ペースト206中の蛍光体粒子207の凝集物がジェット流により細分化され、その凝集が解きほぐされる。分散ノズル205のくび径をヘッド202のノズル径に適合するように設定しておけば、原料タンク200内や途中の供給路中で凝集された蛍光体ペースト206中の凝集物が適度に解きほぐされ、ノズル203からの噴出が安定化される。分散ノズル205を介してヘッド202に蛍光体の凝集を抑制することによって、さらに、ノズル203における根詰まり防止だけでなく、キャビティCA内で蛍光体粒子207が均一に分散させることが容易になる。なお、分散ノズル205を必ずしも設ける必要はなく、珪酸塩蛍光体の粘度などに対応させて適宜設ければよい。

－蛍光体層の帯電－

YAG系蛍光体が沈積する原因として、蛍光体と母材の比重差が大きいことに起因して生じるものとしてきたが、その他の原因としてYAG系蛍光体が正に帯電していることが考えられる。つまり、母材である樹脂が同じ正に帯電していると、一般に両者は互いに反発し合うのでYAG系蛍光体が沈積する。

一方、化学式 $Sr_{1-a_1-b_1-x}Ba_{a_1}Ca_{b_1}Eu_x)_2SiO_4$ で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体が同じ樹脂に対して沈積しない事実と、上記帯電と沈積との関係とを考慮すると、この珪酸塩蛍光体粒子が樹脂とは反対の負に帯電しており両者は互いに引き付け合う関係にあるため、珪酸塩蛍光体粒子は樹脂の全体に亘って分散しているものと考えられる。このような、正に帯電する樹脂としては、エポキシ樹脂とシリコン樹脂とがある。

以上により、YAG系蛍光体粒子の分散性を向上させる手段として、蛍光体粒子を負に帯電する酸化物等でコーティングする方法が考えられる。

蛍光体粒子の表面に酸化物、弗化物をコーティングする方法は、まず、蛍光体ペーストの懸濁液及びおよび必要な酸化物や弗化物のコーティング粒子の懸濁液を混合攪拌した後、吸引濾過して、125℃以上で乾燥した後350℃で焼成する。蛍光体と酸化物、弗化物の接着力を向上するのに、樹脂、有機シラン、水ガ

ラス等を少量加えてもよい。

また、蛍光体粒子の表面を膜状にコーティングする方法として、有機金属化合物の加水分解を利用する方法もある。これにより、蛍光体粒子の表面に負に帯電しやすい酸化物である SiO_2 をコーティングすることができる。また、 Al_2O_3 膜を形成する場合は、蛍光体をアルミニウムのアルコキシドである $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いて、これをアルコール溶液中で混合攪拌して、蛍光体表面に Al_2O_3 をコーティングする。

このように、帯電の極性が樹脂の帯電極性と相反する材料からなる部材を蛍光体粒子の表面に付着又はコーティングすることにより、樹脂の帯電極性と相反する極性に帯電された部材が付着又はコーティングされた蛍光体粒子の周囲を樹脂分子が取り囲み、蛍光体粒子同士の凝集が抑制されるとともに、蛍光体粒子の沈降が防げられるという知見を本発明者らは得た。YAG系蛍光体粒子、珪酸塩蛍光体粒子いずれの場合においても、少なくとも蛍光体粒子が分散される樹脂と蛍光体粒子とをそれぞれ逆極性に帯電する部材を選択すれば、従来のような顕著な蛍光体粒子の沈降は発生しなくなることを本発明者達は見いだした。

ここで、蛍光体粒子の表面への負に帯電する酸化物や弗化物のコーティングの量は、少なすぎると効果が少なく、多すぎるとで発生する光を吸収してしまい、輝度が低下するおそれがある。そこで、蛍光体粒子の表面への負に帯電する酸化物や弗化物のコーティング量の好ましい範囲は、蛍光体粒子の重量に対して 0.05%～2.0%であることが、本発明者達が行なった種々の実験からの知見として得られている。

このように、本発明のさらなる発明では SiO_2 をコーティング又は付着させたYAG系蛍光体をエポキシ樹脂中に有する構成としている。即ち、負に帯電する酸化物、弗化物を付着またはコーティングさせたYAG系蛍光体をエポキシ樹脂中に有する構成及びこのような構成を製造する方法としている。さらに、詳細には、負の帯電する酸化物、弗化物を付着またはコーティングさせたYAG系蛍光体を負に帯電する樹脂であるエポキシ樹脂中に有する構成及びこのような構成を製造する方法とすることにより、更に、青色LEDの発光がこのエポキシ樹脂を通過する構成及びこのような構成を製造する方法とすることにより、図21（

c), (d) に示すように、蛍光体粒子が均一に分散した白色系光を発光する半導体発光デバイスを提供することが可能となる。

－半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体の例－

以下、本発明の半導体発光デバイスにかかる実施例を記述する。

珪酸塩蛍光体の作製の手順例

まず、黄色系光を放つ組成の珪酸塩蛍光体粒子を作製した。蛍光体原料として、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、二酸化珪素 (SiO_2) の各粉末を用い、フラックスとして塩化カルシウム (CaCl_2) を用いた。蛍光体原料の純度は全て 99.9% 以上で、蛍光体原料の中心粒径は 10 nm 以上で 5 μm 以下の範囲内のものを用いた。なお、各原料については、吸着ガスによる秤量の誤差をなくすために、あらかじめ約 900℃ の大気中での加熱前後における重量変化を調べ、これを把握した。

粉末状の炭酸バリウム 9.9 g, 炭酸ストロンチウム 138.0 g, 酸化ユーロピウム 2.6 g, 二酸化珪素 30.7 g 及び塩化カルシウム 1.7 g を、電子天秤を用いて秤量した後、これらの粉末を自動乳鉢で十分混合し、混合蛍光体原料粉末を得た。その後、アルミナボートに混合蛍光体原料粉末を仕込み、アルミナを炉心管とする管状雰囲気炉内の所定の位置に配置した後、焼成を行なっている。焼成条件は、加熱温度 1400℃ で、水素 5% 及び窒素 95% の雰囲気中で、加熱時間は 2 時間としている。

炉心管内部が室温まで冷却したことを確認した後、焼成物（珪酸塩蛍光体）を取出し、解砕、洗浄、分級及び乾燥などの後処理を行なった。以上のようにして、斜方晶の結晶構造を有し、黄色系発光を放つ珪酸塩蛍光体を得た。

以下、得られた珪酸塩蛍光体の特性を事前評価した結果を説明する。ここでは、X線回折法による珪酸塩蛍光体粒子の結晶構成物と、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器による珪酸塩蛍光体粒子の粒度分布及び中心粒径と、ICP発光分光分析法を用いて、この珪酸塩蛍光体の組成と、珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル及び発光スペクトルと、青色励起光の反射スペクトル及び青色光によって励起される蛍光体の発光スペクトルとを評価した。

図23は、珪酸塩蛍光体に対して行なったX線回折解析の結果を示し、回折角とX線回折強度との関係を示すX線回折パターン図である。図23に示すX線回折パターンは、後に説明する斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物のX線回折パターン(図27(b)参照)と同じパターンである。このことは実施例にかかる珪酸塩蛍光体が、斜方晶の結晶構造を有する、単一結晶相の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体であることを示している。

図24は、X線回折法による珪酸塩蛍光体の粒度分布を示す図である。同図に示されるように、実施例にかかる珪酸塩蛍光体粒子の粒径が、約 $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲内に分布しており、 $11.5\mu\text{m}$ の中心粒径を有する蛍光体粒子群からなる蛍光体であることを示している。なお、電子顕微鏡観察の結果、珪酸塩蛍光体の一つの粒子は、丸みを帯びた形状の数個の一次粒子が凝集してなるものであった。また、上記一次粒子の表面は、少し荒れが認められるものの比較的平滑であった。

次に、ICP発光分光分析法を用いて、この珪酸塩蛍光体の組成を評価した。その結果、上記珪酸塩蛍光体の組成は、 $(\text{Ca}_{0.015}\text{Sr}_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.015})\text{Si}_{0.99}\text{O}_x$ であり、仕込み時における珪酸塩蛍光体の組成比とほぼ一致した。

次に、上記珪酸塩蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを評価した。この結果はすでに図8に示した通りである。比較のために、図8にはYAG系蛍光体粒子の励起光スペクトルと発光スペクトルが示されている。図8に示すように、この例にかかる珪酸塩蛍光体は、 $250\sim 300\text{nm}$ 付近に励起光ピークを有し、 $100\sim 500\text{nm}$ の広い波長範囲内の光を吸収して、 569nm に発光ピークを有する黄色系蛍光体であることを示している。なお、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光のCIE色度座標における色度(x, y)は、各々、(0.484, 0.506)であった。

図25は、珪酸塩蛍光体の発光について、積分球を用いて積分し評価した結果を示す図である。ここでは、上記処理で得られた珪酸塩蛍光体に波長 470nm の励起用青色光を照射し、青色励起光の反射スペクトルと青色光によって励起される蛍光体の発光スペクトルとを評価した。なお、 470nm の青色光は、Xe

ランプの光をモノクロメーターに通すことによって得た。比較のために、図 25 には YAG 系蛍光体の上記反射スペクトルと発光スペクトル強度も示した。なお、図 25 において、470 nm の発光ピークは励起光（青色光）によるものである。図 25 には、この珪酸塩蛍光体が YAG 系蛍光体よりも 3 倍以上青色光を反射しやすい性質を有することと、この珪酸塩蛍光体が YAG 系蛍光体に比較して青色光によって励起される発光の強度が弱く、YAG 蛍光体の発光強度の約半分であることが示されている。

－珪酸塩蛍光体の各種特性－

以下、上記手順によって製造した珪酸塩蛍光体の特性を詳細に説明する。図 53 は、参考のために珪酸塩蛍光体の代表的な組成と特性とを表にして示す図である。図 53 中に示す組成は、基本的には ICP 発光分光分析法によって定量評価した組成、または、上述の定量分析の結果から推定し得る組成である。

まず、珪酸塩蛍光体の組成と結晶構造の関係を説明する。なお、以下の説明は、Eu 濃度（ $=Eu / (Sr + Ba + Ca + Eu)$ ）と定義する）を、典型的な 2 原子%（すなわち、Eu 濃度 = 0.02）とし、1400℃の還元雰囲気中での 2 時間の焼成により得た珪酸塩蛍光体についてのものである。

珪酸塩蛍光体は、先に説明したように、組成によって、少なくとも、斜方晶系、単斜晶系、六方晶系の 3 つの結晶構造を取り得る。これら各種の結晶構造について、図 26 (a) ～ 図 30 (b) を参照しながら説明する。

図 26 (a), (b) は、それぞれ順に、Ca と Ba を全く含まない $(Sr_{0.98}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系 Sr_2SiO_4 化合物の各 X 線解析パターン図である。図 27 (a), (b) は、それぞれ順に、Ca を全く含まず Ba を置換量にして 5 原子%含む $(Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物の各 X 線解析パターン図である。図 28 (a), (b) は、それぞれ順に、Ca と Sr を全く含まない $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系 Ba_2SiO_4 化合物の各 X 線解析パターン図である。図 29 (a), (b) は、それぞれ順に、Ca と Ba を各々 38 原子%, 60 原子%含む $(Ca_{0.38}Ba_{0.60}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の六方晶系 $Ba_{0.3}Ca_{0.7}SiO_4$ 化合物の各 X 線解析パターン図である。

ン図である。図30(a), (b)は、それぞれ順に、SrとBaを全く含まない $(Ca_{0.98}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系 Ca_2SiO_4 化合物の各X線解析パターン図である。

ここで、各X線解析パターン図は、常温常圧の条件下で測定されたデータである。また、図26(b), 図27(b), 図28(b), 図29(b), 図30(b)は、各々、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードによって公知になっている化合物のデータであり、各図には化合物番号が示されている。図26(a)~30(a)と図26(b)~30(b)とのX線回折パターンの各々の対比によって、本例で作成された蛍光体の結晶構造は、各々、単斜晶系、斜方晶系、斜方晶系、六方晶系、単斜晶系であることがわかる。

なお、珪酸塩蛍光体の組成と主たる結晶構造の関係は、図53に示す通りである。 $(Sr, Ba)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体および $(Ca, Sr)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体は、単斜晶系と斜方晶系の結晶構造を取り得る。 $(Ca, Ba)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体は、斜方晶系と六方晶系と単斜晶系の結晶構造を取り得る。また、Sr置換量 $(= Sr / (Sr + Ba + Ca + Eu))$ が少なくとも50原子%以上の $(Sr, Ba, Ca)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体の結晶構造は斜方晶である。

結晶構造の面で特に注目すべき物質は、 $(Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体である。Baを全く含まない純粋な $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体は、少なくとも $0 \leq x \leq 0.1$ のEu濃度範囲内では、単斜晶系の結晶構造を有しているが、Ba置換量 $(= Ba / (Sr + Ba + Ca + Eu))$ にして1原子%程度以上のBaを含むことによって、 $(Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体は、少なくともEu濃度が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲内では、斜方晶系の結晶構造を有するようになる(図53参照)。

図31(a), (b)は、Siの一部がGeで置換された $(Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02})_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物の各X線解析パターン図である。図31(a), (b)は、参考のために示したもので、両図のパターンが一致することから、Siの一部がGeで置換

された $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 蛍光体の結晶構造が斜方晶系であることがわかる。なお、実験データは省略するが、 Si の一部が Ge で置換された $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 蛍光体の結晶構造は、 Ge 置換量 $(=\text{Ge}/(\text{Si}+\text{Ge}))$ が0～100原子%の全置換範囲で斜方晶系である。

次に、本例の珪酸塩蛍光体の組成と発光特性の関係について説明する。なお、以下の説明も、 Eu 濃度 $(=\text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu}))$ と定義する)を、典型的な2原子%とし、1400℃の還元雰囲気中での2時間の焼成により得た珪酸塩蛍光体の場合のものである。

図32は、 Ba 置換量 (a 3) の異なる $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。図33は、置換量にして5原子%の Ba を含み Ca 置換量 (b 3) の異なる $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。図34は、 Ca 置換量 (b 3) の異なる $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。図32～図34は、それぞれ参考のために示される図である。

図35は、 Ca 置換量 (b 3) が19原子%、 Ba 置換量 (a 3) が24原子%の $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。同図に示すデータは、実験の都合上、波長254nmの紫外線による励起下で測定した結果をまとめたものである。

なお、青色光による励起下と波長254nmの紫外線による励起下での発光スペクトルを比較すると、一部のサンプルの評価結果ではあるものの、ほぼ似通ったものであった。

また、各珪酸塩蛍光体の励起光スペクトルは省略するが、本発明にかかる $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体は、程度の差はあるものの、全組成範囲において、少なくとも、主発光ピーク波長が470nmの、青色光による励起の下では、青緑～緑～黄～橙の発光を放ち得ることが目視検査で確認できる蛍光体であり、その主発光ピーク波長は505nm～598nmの範囲内にある。

なお、 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体の中で

も、特にSrの割合が多いものにおいて、青色光による励起下で比較的高い発光効率が認められる。

図36は、 $(Sr_{0.98-a}Ba_aEu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のBa置換量（a）依存性を示す図である。 $(Sr_{0.98-a}Ba_aEu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体におけるBa置換量（a）と主発光ピーク波長との関係は、図53にも示されている。これらからわかるように、この珪酸塩蛍光体のBa置換量が0原子%以上で0.3原子%未満の範囲においては、主発光ピーク波長は535～545nm付近にあり、この珪酸塩蛍光体の放つ発光が緑色であるのに対して、少なくともBa置換量が0.3原子%以上で24原子%以下の範囲においては、主発光ピーク波長は550nm以上で600nm以下の黄色域にあり、珪酸塩蛍光体の放つ発光は黄色系光である。なお、実験誤差、不純物の影響、例えば高温環境などの特殊条件下での特性などを考慮すると、Ba置換量が0原子%以上で30原子%程度以下の範囲にある珪酸塩蛍光体は、黄色系光を放ち得るものと推察できる。

また、図37は、 $(Ca_bSr_{0.93-b}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のCa置換量（b）依存性を示す図である。同図に示すように、少なくともCa置換量が0原子%以上で57原子%以下の範囲においては、この珪酸塩蛍光体の主発光ピーク波長は550nm以上で600nm以下の黄色領域にあり、Ca置換量が70原子%程度以下の範囲内にある珪酸塩蛍光体の放つ発光は黄色系光である。なお、実験の誤差などを考慮すると、Ca置換量が0原子%以上で80原子%程度以下の範囲内にある珪酸塩蛍光体（ $(Ca_bSr_{0.93-b}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体）は、黄色系光を放ち得るものと推察できる。

図38は、 $(Ca_bBa_{0.98-b}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のCa置換量（b）依存性を示す図である。同図に示すように、 $(Ca_bBa_{0.98-b}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体の全組成範囲に亘って、主発光ピーク波長は500nm以上で550nm未満の緑色領域にあり、 $(Ca_bBa_{0.98-b}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体が放つ光は黄色系光ではなく緑色系光である。

なお、 $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の主発光ピーク波長は、図 35 に示される発光スペクトルからわかるように、50 nm 以上で 600 nm 以下の黄色領域にあり、 $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ の放つ発光は黄色系光である。

以上のように、組成範囲が限定された珪酸塩蛍光体から黄色系光が得られ、その組成範囲は、Ba 置換量 (a_3) が $0 \leq a_3 \leq 0.3$ の範囲、Ca 置換量 (b_3) が $0 \leq b_3 \leq 0.8$ の範囲である。また、好ましくは、Ba 置換量 (a_3) が $0 < a_3 \leq 0.2$ 、Ca 置換量 (b_3) が $0 < b_3 \leq 0.7$ の範囲である。なお、図 53 からわかるように、この組成範囲内の珪酸塩蛍光体の結晶構造はすべてが斜方晶系である。

図 39 は、Si の一部が Ge で置換された $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。同図に示すように、この蛍光体も青色光による励起下で発光し得る蛍光体であり、その発光強度は Ge 置換量 ($= \text{Ge} / (\text{Si} + \text{Ge})$) の増大とともに大きく低下するが、少なくとも Ge 置換量が 20 原子% ~ 100 原子% の置換範囲においては黄緑色 (主発光ピーク波長: 約 550 nm) である。

次に、珪酸塩蛍光体の Eu^{2+} 発光中心濃度 ($= \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca} + \text{Eu})$: Eu 濃度と同意) と結晶構造および発光特性の関係を説明する。なお、以下の説明は、組成を $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ または $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ とし、1400℃の還元雰囲気中での 2 時間の焼成により得られた珪酸塩蛍光体の場合のものである。

図 40 は、Eu 濃度 (x) が種々の異なる $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。図 41 は、 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。図 40 及び図 41 のデータは、各々波長が 254 nm の紫外光による励起下での測定の結果得られたものである。これらの蛍光体の結晶構造について簡単に説明すると、X 線回折パターンの評価結果では、少なくとも Eu 濃度 (x) が $0 \leq x \leq 0.1$ の範囲内の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の結晶構造は単斜晶系である。また、少なくとも Eu 濃度 (x) が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲内の $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の結晶構造は単斜晶系である。

$_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体と、少なくとも $x = 0.3$ の $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体との結晶構造は、斜方晶系である。

図 4 2 は、 $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体と、 $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体との主発光ピーク波長の Eu 濃度依存性を示す図である。同図に示すように、既に説明した珪酸塩蛍光体の結晶構造と発光色との間には相関関係がある。すなわち、単斜晶系の結晶構造を有する、少なくとも Eu 濃度 (x) が $0.001 \leq x \leq 0.1$ の範囲内にある $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体の主発光ピーク波長が 500 nm 以上 550 nm 未満の緑色領域にあるのに対して、斜方晶系の結晶構造を有する、少なくとも Eu 濃度 (x) が $0.001 \leq x \leq 0.3$ の範囲内の $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体と、 $x = 0.3$ の $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体との主発光ピーク波長は、550 nm 以上で 600 nm 以下の黄色領域にある。

以上の実験データからわかるように、254 nm の紫外線励起下や上記青色光励起下で認められる黄色系発光は、上述の説明のように組成が限定された斜方晶系の珪酸塩蛍光体だけが放つのである。

そして、以上の実験結果から、発明の効果を発揮するための珪酸塩蛍光体の各元素の適正範囲は、以下のようになる。

Ba

黄色の波長は 550 nm 以上で 600 nm 以下の範囲であるので、図 3 2 よりこの化合物から黄色の波長を得るための条件は、Ba 置換量が組成比 0.0 ~ 0.3 の範囲であることがわかる。なお、Ba 置換量が組成比で 0.3 の化合物の実験結果は、図 3 2 に示されていないが、組成比 b が 0.24 の化合物の実験結果と、組成比 b が 0.43 の化合物の実験結果から、組成比 b が 0.3 の化合物においても黄色の波長が得られることは容易に推測できる。

また、図 3 6 から、この化合物から黄色の波長を得るための条件は、Ba 置換量が 0 ~ 30 原子%であることがわかる。なお、Ba 置換量が 30 原子%の化合物の実験結果は、図 3 6 に示されていないが、Ba 置換量が 24 原子%の化合物の実験結果と、Ba 置換量が 43 原子%の化合物の実験結果とから、Ba 置換量

が30原子%の化合物においても黄色の波長が得られるものと推測できる。

C a

図33から、この化合物から黄色の波長を得るための最適条件は、C a置換量が組成比で0.0～0.6であることがわかる。なお、C aの組成比が0.7の化合物の実験結果は示されていないが、C a置換量が組成比で0.57の化合物の実験結果と、置換量が組成比で0.76の化合物の実験結果から、C a置換量が組成比で0.7の化合物においても黄色の波長が得られるものと推測できる。また、実験結果では、C a置換量が組成比で0.8の化合物の発光ピーク波長は黄色の波長から外れていると推測されるが、実験誤差も含まれることを考慮すると、C a置換量が組成比で0.0～0.6の範囲の化合物に加えて、組成比0.7, 0.8も含めた組成比0.0～0.8が黄色の波長を得るための化合物のC a組成比の条件と考えることが出来る。

また、図37より、この化合物から黄色の波長を得るための条件は、C a置換量が0～80原子%であることがわかる。なお、C a置換量が70原子%の実験結果は示されていないが、C a置換量が57原子%の実験結果と、C a置換量が76原子%の実験結果から、C a置換量が70原子%の場合においても黄色の波長が得られるものと推測できる。また、実験結果では、C a置換量が80原子%の発光ピーク波長は黄色の波長から外れているが、実験誤差も含まれることを考慮して最適値に含めている。

S r

図34, 図38から、S rを全く含まない化合物は、黄色を発光しないことが解る。

結晶構造

図42から、結晶構造が単斜晶のものはE u置換量に関わらず黄色を得られず、結晶構造が斜方晶のものはE u置換量に関わらず黄色の波長が得られることが解る。

E u

図43から、結晶構造が斜方晶のものは、E u置換量に関わらず黄色の波長が得られるが、発光ピーク高さを考慮するとE u置換量は10%以下が望ましい

ことがわかる。

なお、Eu濃度と発光強度（主発光ピーク強度（高さ））の関係は、図43に示す通りである。 $(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体と、 $(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体とのいずれの場合でも、Eu濃度の増加とともに、発光強度は強くなり、Eu濃度が1～1.5原子%付近で最大となった後、発光強度が次第に低下するという同じ傾向を示す。発光強度、発光スペクトル形状、色度などの面で好ましいEu濃度（組成比x）は、図43、図41および図53からわかるように、 $0.005 < x \leq 0.1$ の範囲、さらに好ましくは、 $0.01 < x \leq 0.05$ の範囲、最も好ましくは、 $0.01 < x \leq 0.02$ の範囲である。

ここで、従来の技術の欄において記述した、特開2001-143869号公報に緑色蛍光体として記載されている、 $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 珪酸塩蛍光体と $(BaSr)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体とについて言及する。

実験データを用いて説明したように、本発明者らが実験を行なった限りでは、 $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 珪酸塩蛍光体は、微量含まれるBaなどの不純物によって、斜方晶系（Orthorhombic）と単斜晶系（Monoclinic）の二つの結晶相とをもちうる蛍光体であり、常圧室温の条件下において、少なくとも実用的に用いられるEu²⁺発光中心添加量（=Eu原子の数／（Sr原子の数+Eu原子の数）：x）が、 $0.01 < x < 0.05$ の範囲内では、斜方晶 $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ （ α' - $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ ）は、波長560～575nm付近に主発光ピークを有する黄色系光を放つ黄色系蛍光体であり、単斜晶 $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ （ β - $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ ）は、波長535～545nm付近に主発光ピークを有する緑色光を放つ緑色蛍光体である（図42、図53参照）。

なお、Eu組成比（=Eu／（Sr+Eu）原子割合）が、発光強度の面で実用的な0.001以上で0.3以下の範囲（すなわち0.1原子%以上で30原子%以下の範囲）、特に0.003以上で0.03以下の範囲内では、主発光ピーク波長は殆ど変化しないことが発明者らの実験によってわかっている。したがって、特開2001-143869号公報に記載されている $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 緑色蛍光体は、単斜晶 $Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 蛍光体と見なすことができる。

。なお、 Sr_2SiO_4 化合物の結晶構造が、少量含まれる Ba によって、斜方晶系と単斜晶系を取り得ることは、すでに公知とされている（例えば、G. PIEPER et al., Journal of The American Ceramic Society, Vol. 55, No. 12 (1972) pp. 619-622）。また、単斜晶系の Sr_2SiO_4 化合物の結晶構造は、約 383 K の温度で斜方晶系へと可逆的に相変化することが知られている（例えば、M. Catt i et al., Acta Cryst., B39 (1983) pp. 674-679 参照）。

また、Sr 原子に対する Ba 不純物原子の含有量 ($\text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba})$ 原子割合：以後、Ba 含有量と記述) が 1% 程度以上の化合物、すなわち、 $(\text{Sr}_{0.99}\text{Ba}_{0.01})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ よりも Ba 含有量が多い化合物は、結晶構造が斜方晶の蛍光体となり、Ba 含有量の増加とともに、主発光ピーク波長は 575 nm 付近から 505 nm 付近まで変化する（図 32、図 36、図 53 参照）。実験における測定誤差等を考慮すると、図 32、図 36、図 53 から、少なくとも化学式 $(\text{Sr}_{0.98-a_3}\text{Ba}_{a_3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体（ただし、 a_3 は $0 \leq a_3 \leq 0.98$ を満足する数値）において、 $0.01 \leq a_3 \leq 0.3$ の組成範囲の化学式 $(\text{Sr}_{0.98-a_3}\text{Ba}_{a_3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体は、波長 550 nm 以上で 600 nm 以下の範囲内に主発光ピークを有する黄色系蛍光体、 $0.3 < a_3 \leq 0.98$ の組成範囲の珪酸塩蛍光体は、波長 505 nm 以上で 550 nm 未満の範囲内に主発光ピークを有する緑色系蛍光体であることがわかる。

なお、Eu 濃度が、発光強度の面で実用的な組成比で 0.001 以上で 0.3 以下の範囲、特に 0.003 以上で 0.03 以下の範囲内では、主発光ピーク波長は殆ど変化しないことが、発明者らの別の実験によってわかっている。したがって、上記特開 2001-143869 号公報に記載の $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体は、少なくとも $0.3 < a_3 \leq 0.98$ の組成範囲の $(\text{Sr}_{1-a_3-x}\text{Ba}_{a_3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 珪酸塩蛍光体（但し、 x は $0.001 \leq x \leq 0.3$ を満足する数値）と見なすことができる。

最後に、斜方晶系の結晶構造を有し、黄色系発光を放つ、Eu 濃度を最適化した珪酸塩蛍光体 $(\text{Ca}_{0.015}\text{Sr}_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.015})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体

）とYAG系蛍光体（ $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）との発光特性の比較結果について説明する。

－YAG系蛍光体と珪酸塩蛍光体との輝度特性の比較－

まず、YAG系蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光素子との輝度特性の違いについて説明する。

図54は、YAG系蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスとの輝度特性について行った実験データを表にして示す図である。図54においては、各サンプルに対して、主とする蛍光体材料の種別、その重量%、輝度、全光束、全放射束および色度が示されている。

図54においては、YAG系蛍光体（サンプルD，E）の重量%の方が、珪酸塩蛍光体（その他のサンプル）よりも少ない量で黄色系の色を得ることができることが示されている。具体的には、色度（0.35，0.35）付近の光を得る場合、YAG系蛍光体の蛍光体重量%は7.4%（サンプルD）、9.8%（サンプルE）であるのに対して、例えば、珪酸塩蛍光体を用いたサンプルA，B，Cでは、約50%の蛍光体重量%となっている一方、この場合の光束も下がっていない。このことから、青色LEDが放つ410nm以上で530nm以下の範囲、青色光を550nm以上で600nm以下の範囲の黄色系の光に変換する変換効率は、珪酸塩蛍光体よりもYAG系蛍光体の方が低いことがわかる。すなわち、YAG系蛍光体では変換効率が大きいので、適度な強度の黄色光を得るには蛍光体層中に少量の蛍光体しか用いることができない。結果として、蛍光体粒子が母材中で偏在しやすくなると思われる。一方、珪酸塩蛍光体の場合は、半導体発光デバイス中に用いられる蛍光体の量が多くなり、半導体発光デバイス中に実質厚みが大きい蛍光体層が形成できる。その結果として、蛍光体ペーストのチキソトロピーが改善され（つまり、チキソトロピー指数が適正範囲になって）、蛍光体層の母材中で偏在しにくくなるとともに、蛍光体粒子が均一に分散し散点した状態が維持され、色むらの発生を抑制できるものと考えられる。

また、サンプルF，G，H，I，J，Kを用いて、珪酸塩蛍光体の重量%を変化させて、輝度，色度，全光束，全放射束変化に及ぼされる影響を測定した。

図44は、蛍光体濃度と輝度との関係を示す図である。図45は、蛍光体濃度

と全光束との関係を示す図である。図 4 6 は、蛍光体濃度と全放射束との関係を示す図である。図 4 7 は蛍光体濃度と色度（x 値）との関係を示す図である。図 4 4 ~ 図 4 7 は、図 5 4 のデータに基づいた結果を示す図であって、各図には、蛍光体が 30 重量%、40 重量%、50 重量%であるそれぞれの場合の各測定値が示されている。まず、蛍光体の重量割合を大きくするほど、輝度、全光束および全放射束は小さくなる傾向がある。一方、色度の場合は、蛍光体の重量割合を大きくするほど色度（x 値）が大きくなって黄色味が増す傾向にある。このことから、蛍光体の重量割合は、少なくとも 30% より大きいことが好ましいといえる。更に、蛍光体の重量割合が 30% 以上で 50% 以下の範囲であることがより好ましい。

ーチキソトロピー付与剤の添加ー

次に、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素（商品名“アエロジル”デグサ社（独）製）をチキソトロピー付与剤（ここでは、チキソトロピー指数を高くする機能を有するもの）として挿入した場合の効果について説明する。

図 5 5 は、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素をチキソトロピー付与剤として挿入したサンプルの各種特性を表にして示す図である。

図 5 5 に示すデータは、珪酸塩蛍光体を 30 重量%のみ含むサンプル 1 と、珪酸塩蛍光体を約 30 重量%含みアエロジルの濃度が 0.57% であるサンプル 2 と、珪酸塩蛍光体を約 30 重量%含みアエロジルの濃度が 1.11% であるサンプル 3 との計 3 種類のサンプルを用いて実験を行った結果得られたものである。図 5 5 には、色度（x, y）が（0.3, 0.3）付近の場合の各サンプルに対する輝度、全光束、全放射束の結果が示されている。サンプル 2 とサンプル 3 との比較から、アエロジルの濃度が大きくなるほど輝度が向上するだけでなく、光束、放射束も大きくなることが示されている。

また、各サンプルに対する輝度、色度（x 値）、全光束、全放射束それぞれ属性ごとに標準偏差を示している。サンプル 3 に対応する全ての標準偏差は、3 種のサンプル中最も小さくなっており、最も信頼性が高くなっている。確かに、色

度の大きさが若干異なり参考ではあるが、サンプル 1 の輝度、光速量及び放射束は大きい、その標準偏差はサンプルの中でも大きな値となっており信頼性は低いものと解される。

以上のことから、アエロジルを添加すればするほど、輝度、光速量、放射束が大きくなるだけでなく、信頼性が向上することが推察される。これは、アエロジルによって珪酸塩蛍光体ペーストのチキソトロピーが大きくなったことが関与しており、蛍光体ペーストの粘度が適度に設定されるからである。具体的には、半導体発光デバイスに珪酸塩蛍光体ペーストを挿入する際には、適度な粘度を保ちながら滑らかにポッティングされるので、珪酸塩蛍光体粒子が蛍光体ペースト中で比較的均一に分散するようになる。発光装置のキャビティに入った後、粘度がポッティング時よりも高めに推移するので、珪酸塩蛍光体粒子が沈降せずに、母材中に比較的均一に分散した状態が維持される。これによって、YAG系蛍光体のような色ムラが抑えられて、輝度、光速量および信頼性が向上したものと解される。

－第 3 の実施形態－

本実施形態においては、薄い蛍光体層を形成するため方法について説明する。本実施形態は、化学式 $(\text{Sr}_{1-a_1-b_1-x}\text{Ba}_{a_1}\text{Ca}_{b_1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ (a_1 , b_1 , x は、各々、 $0 \leq a_1 \leq 0.3$, $0 \leq b_1 \leq 0.8$ (より理想的には $0 \leq b_1 \leq 0.6$), $0 < x < 1$ の範囲にある数値) で表され、550nm 以上で 600nm 以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体を図 1, 図 2, 図 3 に示す半導体発光デバイスのように、発光ダイオード近傍に密集させることにより、蛍光体層を薄くし、光が透過する厚みを少なくすることで光の減衰を低減するものである。例えば、蛍光体層の青色発光素子の光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが 50 μm 以上で 1000 μm 以下の範囲にある半導体発光デバイスを形成するための方法である。

以下、その製造方法の各例について説明する。

－製造方法の第 1 の例－

図 50 (a) ~ (c) は、本実施形態の製造方法の第 1 の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図 50 (a) に示す工程で、型 301 のキャビティ内に、基板 303 と基板 303 上に搭載された発光ダイオード 302 (例えば青色 LED) とを設置する。そして、透光性を有する樹脂からなる母材 310 と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子 311 とを主たる構成要素とする第 1 の蛍光体ペースト 307 を、容器 305 から型 301 内に注入する。このとき、蛍光体ペースト 307 を発光ダイオード 302 の上面よりも高い位置まで注入する。発光ダイオード 302 の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図 50 (b) に示す工程で、容器 306 から型 301 内に、第 1 の蛍光体ペースト 307 よりも蛍光体粒子 311 の濃度が薄い第 2 の蛍光体ペースト 308 を注入する。

次に、図 50 (c) に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材 310 のうち、発光ダイオード 302 の近傍の領域、特に主光取り出し面の上方に位置する領域には蛍光体粒子 311 が密集して分散する一方、発光ダイオード 302 から離れた母材 320 中には蛍光体粒子 311 が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型 301 から取り出す。

以上のようにして、母材 310 のうち、発光ダイオード 302 の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子 311 が密集して存在する、色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図 4～図 6 に示す発光装置内に組み込むことにより、色むらの抑制された白色発光装置を製造することができる。

－製造方法の第 2 の例－

図 51 (a)～(c) は、本実施形態の製造方法の第 2 の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図 51 (a) に示す工程で、型 401 のキャビティ内に、基板 403 と基板 403 上に搭載された発光ダイオード 402 (例えば青色 LED) とを設置する。そして、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子 411 を、型 401 内の発光ダイオード 402 の近傍、特に主光取り出し面に振りかける。発光ダイオード 402 の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図 51 (b) に示す工程で、透光性を有する樹脂からなる母材 410 と

黄色系蛍光体を含む少量の蛍光体粒子 4 1 1 とを主たる構成要素とする蛍光体ペースト 4 0 8 を、容器 4 0 5 から型 4 0 1 内に注入する。

次に、図 5 1 (c) に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材 4 1 0 中において、発光ダイオード 4 0 2 の近傍の領域、特に主光取り出し面の上方に位置する領域には蛍光体粒子 4 1 1 が密集して分散する一方、発光ダイオード 3 4 0 2 から離れた部位には蛍光体粒子 4 1 1 が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型 4 0 1 から取り出す。

以上のようにして、母材 4 1 0 のうち、発光ダイオード 4 0 2 の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子 4 1 1 が密集して存在する、色むらの少ない半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図 4 ～図 6 に示す発光装置内に組み込むことにより、色むらの少ない発光装置を製造することができる。

－製造方法の第 3 の例－

図 5 2 (a) ～ (d) は、本実施形態の製造方法の第 3 の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図 5 2 (a) に示す工程で、型 5 0 1 のキャビティ内に、基板 5 0 3 と基板 5 0 3 上に搭載された発光ダイオード 5 0 2 (例えば青色 LED) とを設置する。そして、揮発性溶媒 5 1 0 と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子 5 1 1 とを主たる構成要素とする懸濁液 5 0 7 を、容器 5 0 5 から型 5 0 1 内に注入する。このとき、懸濁液 5 0 7 を発光ダイオード 5 0 2 の上面よりも高い位置まで注入する。発光ダイオード 5 0 2 の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図 5 2 (b) に示す工程で、加熱または減圧により懸濁液 5 0 7 中の揮発性溶媒 5 1 0 を蒸発させる。

次に、図 5 2 (c) に示す工程で、透光性を有する樹脂からなる母材 5 1 2 と黄色系蛍光体を含む少量の蛍光体粒子 5 1 1 とを主たる構成要素とする蛍光体ペースト 5 0 8 を、容器 5 0 6 から型 5 0 1 内に注入する。

次に、図 5 2 (c) に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材 5 1 2 中において、発光ダイオード 5 0 2 の近傍の領域、特に主光取り出し面の上方に位置する

領域には蛍光体粒子 5 1 1 が密集して分散する一方、発光ダイオード 5 0 2 から離れた部位には蛍光体粒子 5 1 1 が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型 5 0 1 から取り出す。

以上のようにして、母材 4 1 0 のうち、発光ダイオード 4 0 2 の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子 4 1 1 が密集して存在する、色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図 4～図 6 に示す発光装置内に組み込むことにより、色ムラの少ない白色発光装置を製造することができる。

－製造方法の第 4 の例－

YAG 系蛍光体が沈積する理由として、蛍光体と母材の比重差に起因して生じるものとしてきたが、その他の理由として YAG 系蛍光体が正に帯電していることが考えられる。つまり、母材である樹脂が同じ正に帯電していると、一般に両者は互いに反発し合うので YAG 系蛍光体が沈積する。

一方、化学式 $Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$ で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体粒子が同じ樹脂に対して沈積しない事実と上記帯電と沈積の関係とを考慮すると、樹脂の帯電特性が正であるのに対して蛍光体粒子の帯電特性が負であって、両者が引きつけ合う関係にあることも、珪酸塩蛍光体粒子が樹脂内でほぼ均一に分布するように分散することに寄与しているものと考えられる。このような、正に帯電する樹脂としてはエポキシ樹脂と、シリコン樹脂とがある。

以上より、珪酸塩蛍光体を沈積させる手段として、蛍光体粒子を正に帯電する酸化物等でコーティングする方法が考えられる。

蛍光体の表面に酸化物、弗化物をコーティングする方法としては、例えば以下の方法がある。まず、蛍光体粒子及び必要な酸化物や弗化物のコーティング粒子を含む懸濁液を混合攪拌した後、吸引濾過する。そして、濾過されずに残った残留物を 125℃以上で乾燥した後、350℃で焼成する。このとき、蛍光体粒子と酸化物、弗化物との接着力を向上するために、樹脂、有機シラン、水ガラス等を少量加えても良い。

また、膜状にコーティングするのに有機金属化合物の加水分解を利用する方法

もある。例えば、 Al_2O_3 膜を形成する場合は、蛍光体をアルミニウムのアルコキシドである $Al(OC_2H_5)_3$ を用いて、これをアルコール溶液中で混合攪拌して、蛍光体表面に Al_2O_3 をコーティングする。

蛍光体粒子の表面への正に帯電する酸化物や弗化物のコーティングの量は、少なすぎると効果が少なく、多すぎると発生する光を吸収してしまい、輝度が低下するので好ましくない。実験の結果、得られた好ましい範囲は、蛍光体の重量に対して0.05%～2.0%である。

以上のようにして、母材のうち、発光ダイオードの少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子が密集して存在する、色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図4～図6に示す発光装置内に組み込むことにより、色ムラの少ない白色発光装置を製造することができる。

第3の実施形態に係る製造方法により、蛍光体層の青色発光素子の光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが $50\mu m$ 以上で $1000\mu m$ 以下の範囲にある半導体発光デバイスを得ることができる。

—その他の実施形態—

上記各実施形態においては、半導体発光デバイスにおいて、青色発光素子である青色LEDが単数の場合について説明したが、本発明の半導体発光デバイスは、かかる実施形態に限定されるものではない。

図56は、複数の青色LEDを備えた半導体発光デバイスの構造を示す断面図である。同図に示すように、この半導体発光デバイスは、基板604上に配置された複数の青色LED601と、各青色LED601の各主光取り出し面（図56に示す状態では上面）を覆う蛍光体送03とを備えている。蛍光体層603は、上記各実施形態において説明した組成を有する黄色系蛍光体の蛍光体粒子602と、蛍光体粒子602が分散配置された母材となる樹脂613とを備えている。樹脂613の材質は、上記各実施形態で説明したものをを用いることができ、基板604には、ツェナーダイオードが搭載されていてもよい。

この構造により、白色光を放つ半導体発光デバイスの発光強度の向上を図ることができ、あるいは、搭載する青色LED601の個数によって発光強度の調整

を図ることも可能である。

また、上記発光装置に関する実施形態においては、青色LEDと蛍光体層とを1つつ備えた半導体発光デバイスを多数配置した例について説明したが、本発明の発光装置は、かかる実施形態に限定されるものではない。

図57は、多数の青色LEDと単一の蛍光体層とを備えた発光装置の構造を示す断面図である。同図に示すように、この発光装置は、支持部材654によって支持される多数の青色LED651（青色発光素子）と、各青色LED651の全面に配置された単一の蛍光体層653とを備えている。蛍光体層653は、2枚のガラス基板と、2枚のガラス基板の間に充填された母材である樹脂663と、樹脂663中に分散して配置された蛍光体粒子652とを有しており、蛍光体層653は、その周縁部において支持部材654によって支持されている。蛍光体粒子652は、上記各実施形態において説明した組成を有する黄色系蛍光体によって構成されている。樹脂613の材質は、上記各実施形態で説明したものをを用いることができる。

図57に示す構造によると、多数の青色LED651に対して蛍光体層653は1つでよいので、製造コストの削減と製造工程の簡略化とを図ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の半導体発光デバイスは、各種表示装置（例えばLED情報表示端末、LED交通信号灯、自動車のLEDストップランプやLED方向指示灯など）や各種照明装置（LED屋内外照明灯、車内LED灯、LED非常灯、LED面発光源など）を広く発光装置と定義している。特に白色光を利用するものに適している。

請求の範囲

1. 光取り出し面を有し、該光取り出し面から青色光を放つ少なくとも1つの青色発光素子と、

上記青色発光素子の少なくとも上記光取り出し部を覆うように設けられ、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ、黄色系蛍光体を含む蛍光体層と

を備えている半導体発光デバイスであって、

上記黄色系蛍光体は、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする半導体発光デバイス。

2. 請求項1の半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であることを特徴とする半導体発光デバイス。

3. 請求項1の半導体発光デバイスにおいて、

上記黄色系蛍光体のCa組成比 b_1 は、 $0 \leq b_2 \leq 0.6$ の範囲にある組成比 b_2 であることを特徴とする半導体発光デバイス。

4. 請求項1～3のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つことを特徴とする半導体発光デバイス。

5. 請求項4の半導体発光デバイスにおいて、

上記黄色系蛍光体は、550nm以上で600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つことを特徴とする半導体発光デバイス。

6. 請求項1～5のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、

上記珪酸塩蛍光体は、斜方晶系の結晶構造を有していることを特徴とする半導体発光デバイス。

7. 請求項6の半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体及び酸化亜鉛半導体のうちから選択されるいずれか1つの半導体によって構成される青色無機発光素子であることを特徴とする半導体発光デバイス。

8. 請求項7の半導体発光デバイスにおいて、

半導体発光デバイスが放つ発光色は、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲であることを特徴とする半導体発光デバイス。

9. 請求項1～8のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、波長600nmを超え660nm以下の赤色系領域に主発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする半導体発光デバイス。

10. 請求項9の半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、波長500nm以上で550nm未満の緑色系領域に主発光ピークを有する緑色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする半導体発光デバイス。

11. 請求項10の半導体発光デバイスにおいて、

上記緑色系蛍光体は、下記化学式



$$(0 \leq a_3 \leq 1, 0 \leq b_3 \leq 1, 0 < x < 1)$$

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする半導体発光デバイス。

12. 請求項8の半導体発光デバイスにおいて、

上記珪酸塩蛍光体は、550nm以上で600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放つ、組成が互いに異なる複数の化合物によって構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。

13. 請求項1～12のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、透光性を有する樹脂を母材として有しており、

上記黄色系蛍光体は、上記母材中で粒子状に分散して存在していることを特徴とする半導体発光デバイス。

14. 請求項1～12のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
上記蛍光体層は、上記珪酸塩蛍光体を成形して構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。
15. 請求項1～14のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
上記青色発光素子が放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、上記青色光と上記蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つように構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。
16. 請求項1～15のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
基板をさらに備え、
上記青色発光素子は、上記基板の上にフリップチップ状態で搭載されており、
上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能していることを特徴とする半導体発光デバイス。
17. 請求項16の半導体発光装置において、
上記基板は、ツェナーダイオードを有していることを特徴とする半導体発光デバイス。
18. 請求項1～15のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、
上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、
上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていることを特徴とする請求項13記載の半導体発光デバイス。
19. 請求項1～15のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、
上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていることを特徴とする半導体発光デバイス。
20. 請求項1～19のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、
上記蛍光体層の、上記青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが50 μm 以上で1000 μm 以下の範囲にあることを特徴とする半導体発光デバイス。
21. 請求項20の半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層の、少なくとも青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の上面は、平坦で、かつ、上記光取り出し面に対してほぼ平行であることを特徴とする半導体発光デバイス。

22. 請求項1～21のうちいずれか1つの半導体発光デバイスにおいて、

上記少なくとも青色発光素子は複数個設けられており、

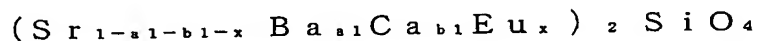
上記蛍光体層は、上記複数の青色発光素子の各光取り出し面を覆うように設けられていることを特徴とする半導体発光デバイス。

23. 青色光を放つ少なくとも1つの青色発光素子と、

上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ、黄色系蛍光体を含む少なくとも1つの蛍光体層と、

上記青色発光素子及び蛍光体層を支持するための支持部材とを備えた発光装置であって、

上記黄色系蛍光体は、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。

24. 請求項23の発光装置において、

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード又は面発光レーザダイオードであることを特徴とする発光装置。

25. 請求項23の発光装置において、

上記黄色系蛍光体のCa組成比 b_1 は、 $0 \leq b_2 \leq 0.6$ の範囲にある組成比 b_2 であることを特徴とする発光装置。

26. 請求項23～25のうちいずれか1つの発光装置において、

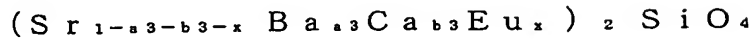
上記蛍光体層は、波長600nmを超え660nm以下の赤色系領域に主発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする発光装置。

27. 請求項23～26のうちいずれか1つの発光装置において、

上記蛍光体層は、波長500nm以上で550nm未満の緑色系領域に主発光ピークを有する緑色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする発光装置。

28. 請求項27の発光装置において、

上記緑色系蛍光体は、下記化学式



$$(0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 < x < 1)$$

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。

29. 請求項23～28のうちいずれか1つの発光装置において、

基板部材をさらに備え、

上記青色発光素子は、上記基板部材の上にフリップチップ状態で搭載されており、

上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能していることを特徴とする発光装置。

30. 請求項29の発光装置において、

上記基板部材は、ツェナーダイオードを有していることを特徴とする発光装置。

31. 請求項23～28のうちいずれか1つの発光装置において、

カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、

上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、

上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていることを特徴とする発光装置。

32. 請求項23～27のうちいずれか1つの発光装置において、

青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、

上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていることを特徴とする発光装置。

33. 請求項23～31のうちいずれか1つの発光装置において、

上記少なくとも1つの青色発光素子は複数個設けられており、

上記蛍光体層は、複数の青色発光素子の光取り出し面を覆うように設けられていることを特徴とする発光装置。

34. 430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体

を含む蛍光体層とを備えた半導体発光デバイスの製造方法であって、

真比重が 3.0 以上 4.65 以下の範囲内にあり、かつ、室温下における発光の主発光ピーク波長が 560 nm 以上 600 nm 以下の範囲内にある上記黄色系蛍光体と、真比重が 0.8 以上で上記黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂とを含む蛍光体ペーストにより、少なくとも上記青色発光素子の光取り出し面を覆う工程 (a) と、

上記蛍光体ペーストを硬化することにより、上記蛍光体層を形成する工程 (b) と

を含み、

上記工程 (a) では、上記黄色系蛍光体として、

Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, ランタノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P の中から選ばれる少なくとも一つの元素と、O, S, Se, F, Cl, Br の中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体

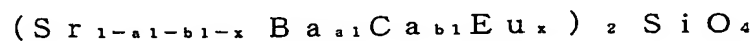
を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

35. 請求項 34 の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程 (a) では、上記黄色系蛍光体として中心粒径が 0.5 μ m 以上 30 μ m 以下の範囲内にある黄色系蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

36. 請求項 34 又は 35 の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程 (a) では、上記黄色系蛍光体として、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも 1 種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

37. 請求項 34 ~ 36 のうちいずれか 1 つの半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程 (a) では、上記蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が

1 nm以上100 nm以下の範囲内にある超微粒子を含めておくことを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

38. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを振動を与えながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法。

39. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを反転させながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法。

40. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（b）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法。

41. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなり、粘度が1 Pa・S以上で100 Pa・S以下の範囲にある蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（b）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法。

42. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを、紫外線照射により硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法。

43. 青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（a）と、

上記蛍光体ペーストを攪拌しながら硬化させる工程（b）とを含む半導体発光デバイスの製造方法。

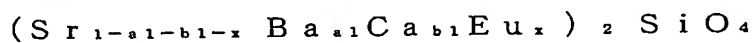
44. 430 nmを超え500 nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、透光性を有する樹脂からなる

母材と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子とを有する第1の蛍光体ペーストによって覆う工程(a)と、

上記工程(a)の後で、上記第1の蛍光体ペーストを、少なくとも透光性を有する樹脂を有し上記第1の蛍光体ペーストよりも上記黄色系蛍光体の濃度が薄い第2の蛍光体ペーストによって覆う工程(b)と、

上記第1及び第2の蛍光体ペーストを硬化する工程(c)とを含み、

上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

45. 430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面に、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子を付着させる工程(a)と、

上記工程(a)の後で、透光性を有する樹脂により上記青色発光素子の少なくとも光取り出し面を覆う工程(c)と、

上記樹脂を硬化する工程(d)とを含み、

上記工程(b)では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式



$$(0 \leq a_1 \leq 0.3, 0 \leq b_1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

46. 請求項45の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体粒子を上記青色発光素子に降りかけることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

47. 請求項45の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程(a)では、青色発光素子を、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子と揮発性溶媒とを含む懸濁液中に浸漬した後、上記溶媒を揮発させることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

48. 430nmを超え500nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、黄色系蛍光体を含む、正に帯電した物質が表面に付着している蛍光体粒子と、透光性樹脂とを有する蛍光体ペーストによって覆う工程(a)と、

上記工程(a)の後で、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程(c)とを含み、

上記工程(a)では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、550nm以上600nm以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式



$$(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$$

で表される少なくとも1種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

1/48

FIG. 1

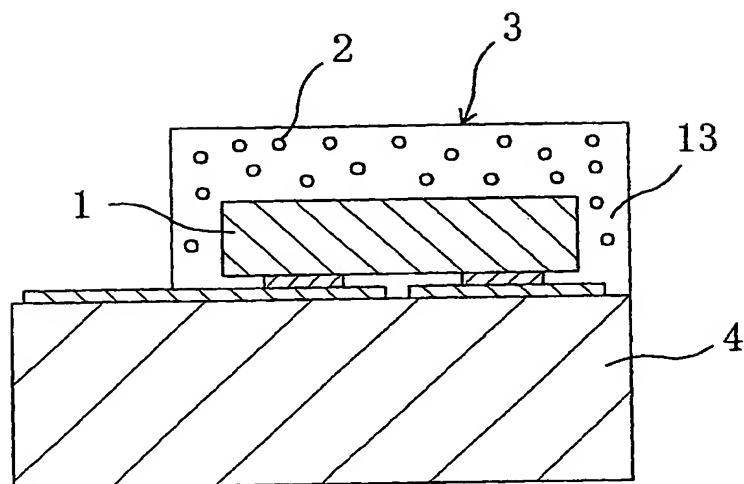
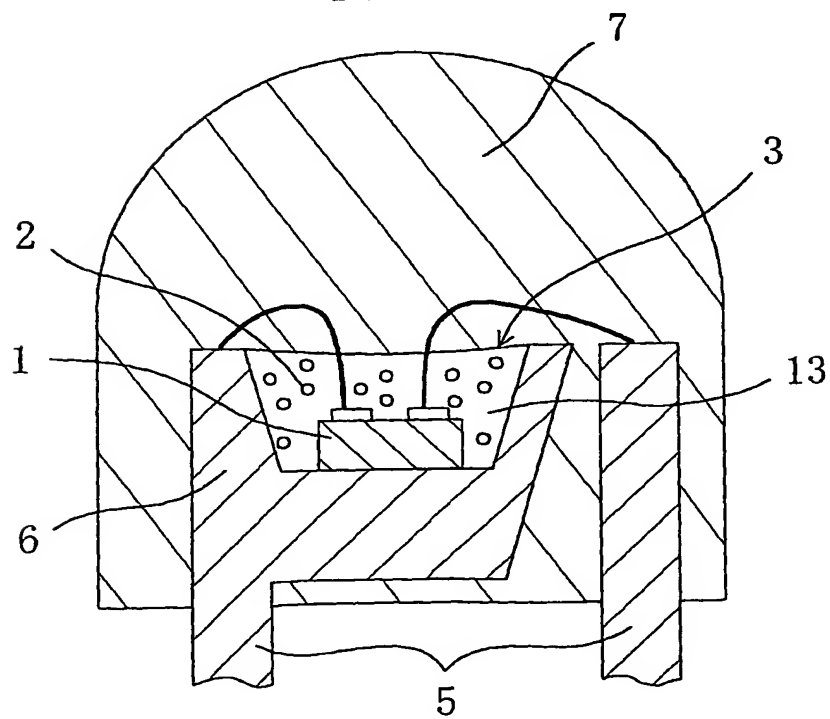


FIG. 2



2/48

FIG. 3

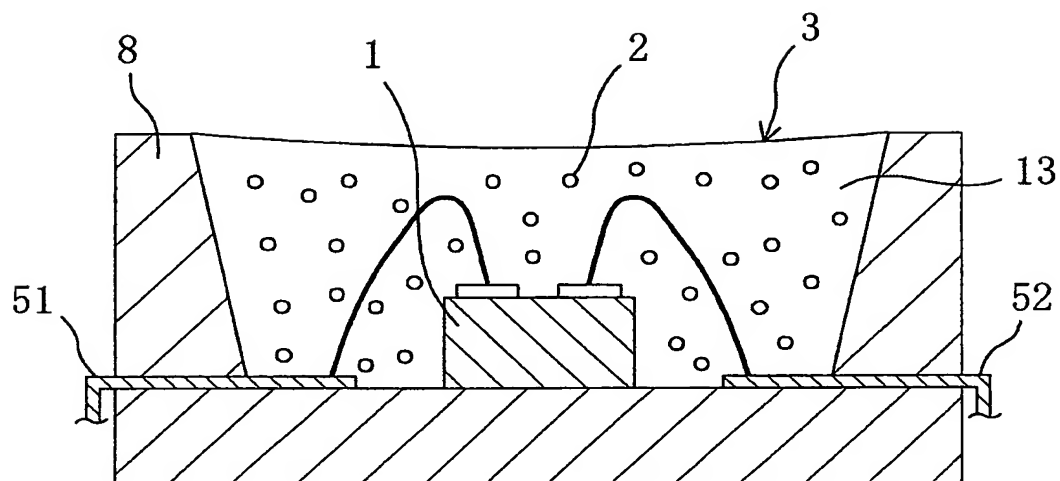
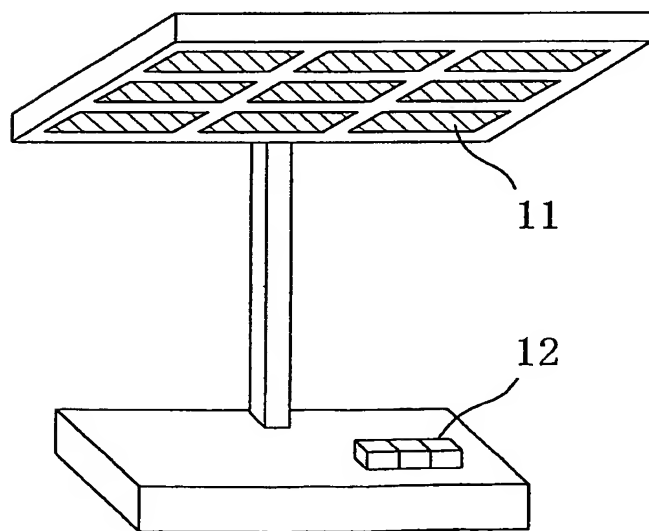


FIG. 4



3/48

FIG. 5

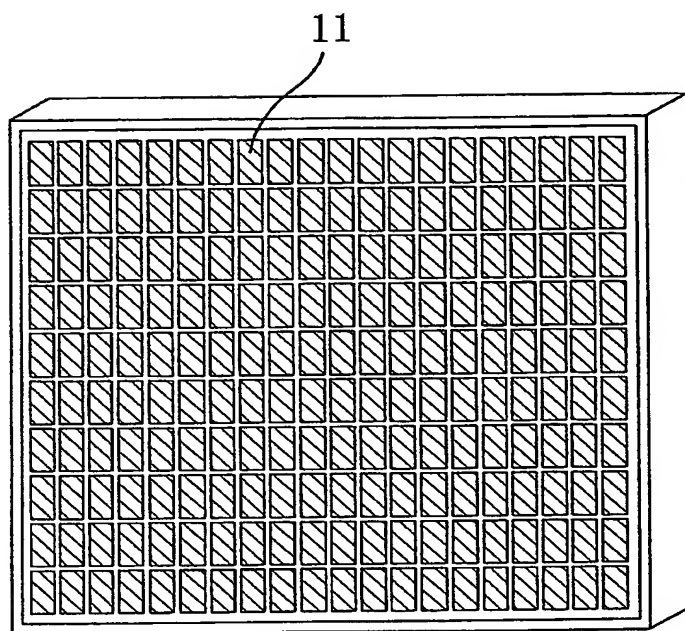
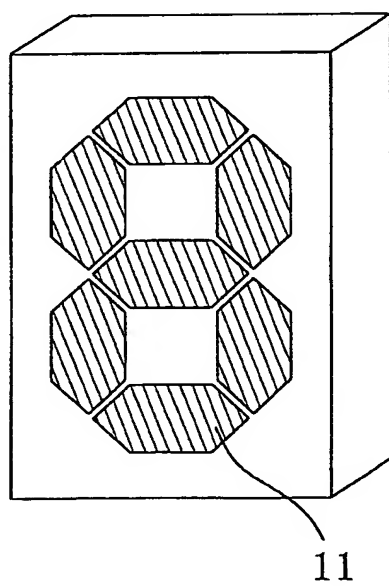


FIG. 6



4/48

FIG. 7

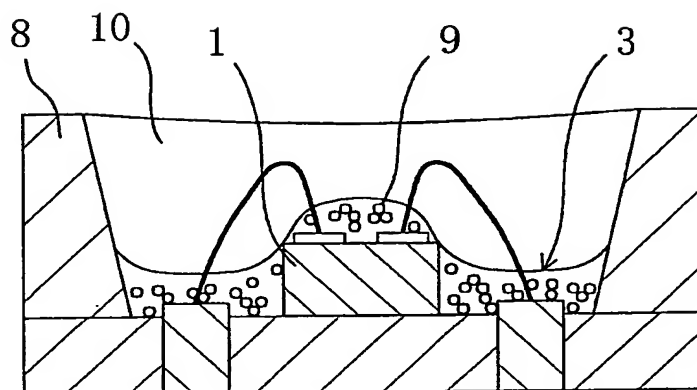
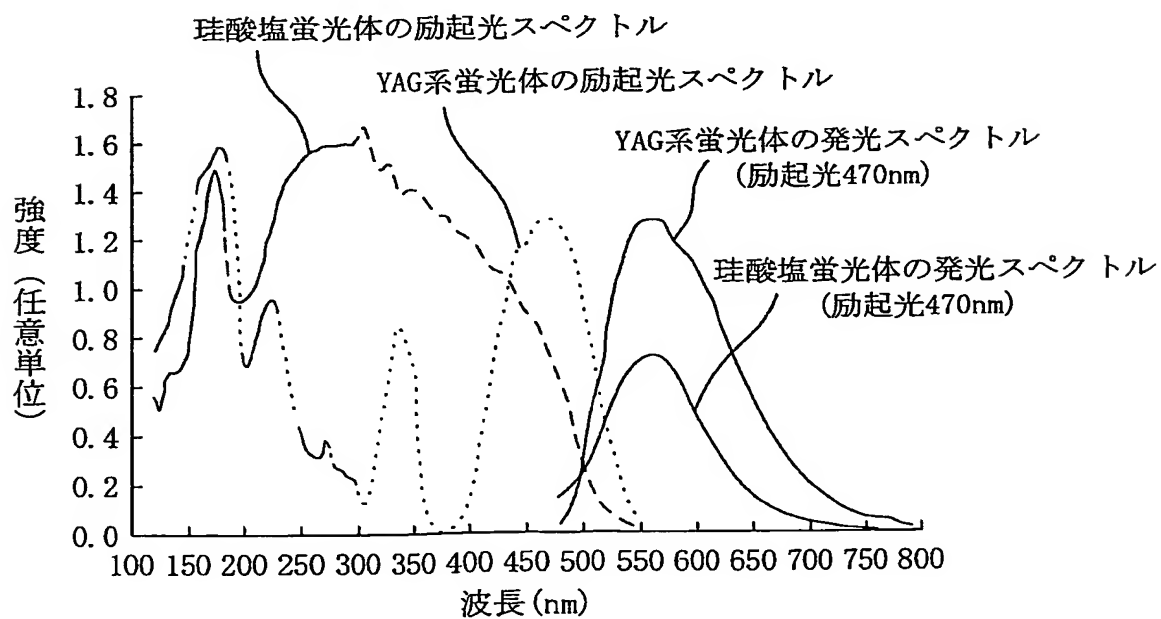


FIG. 8

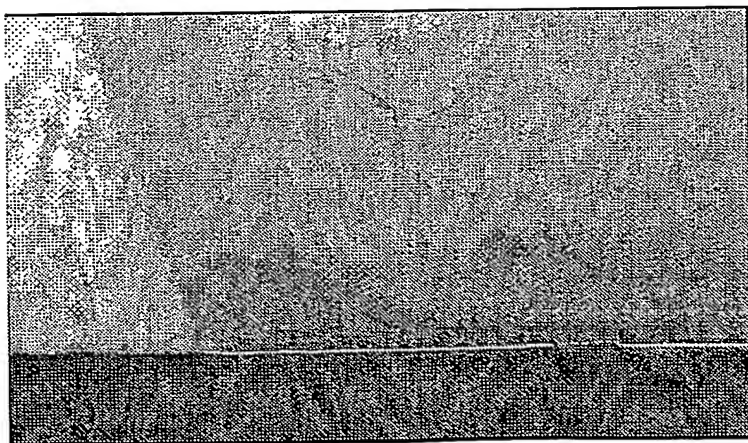


5/48

FIG. 9

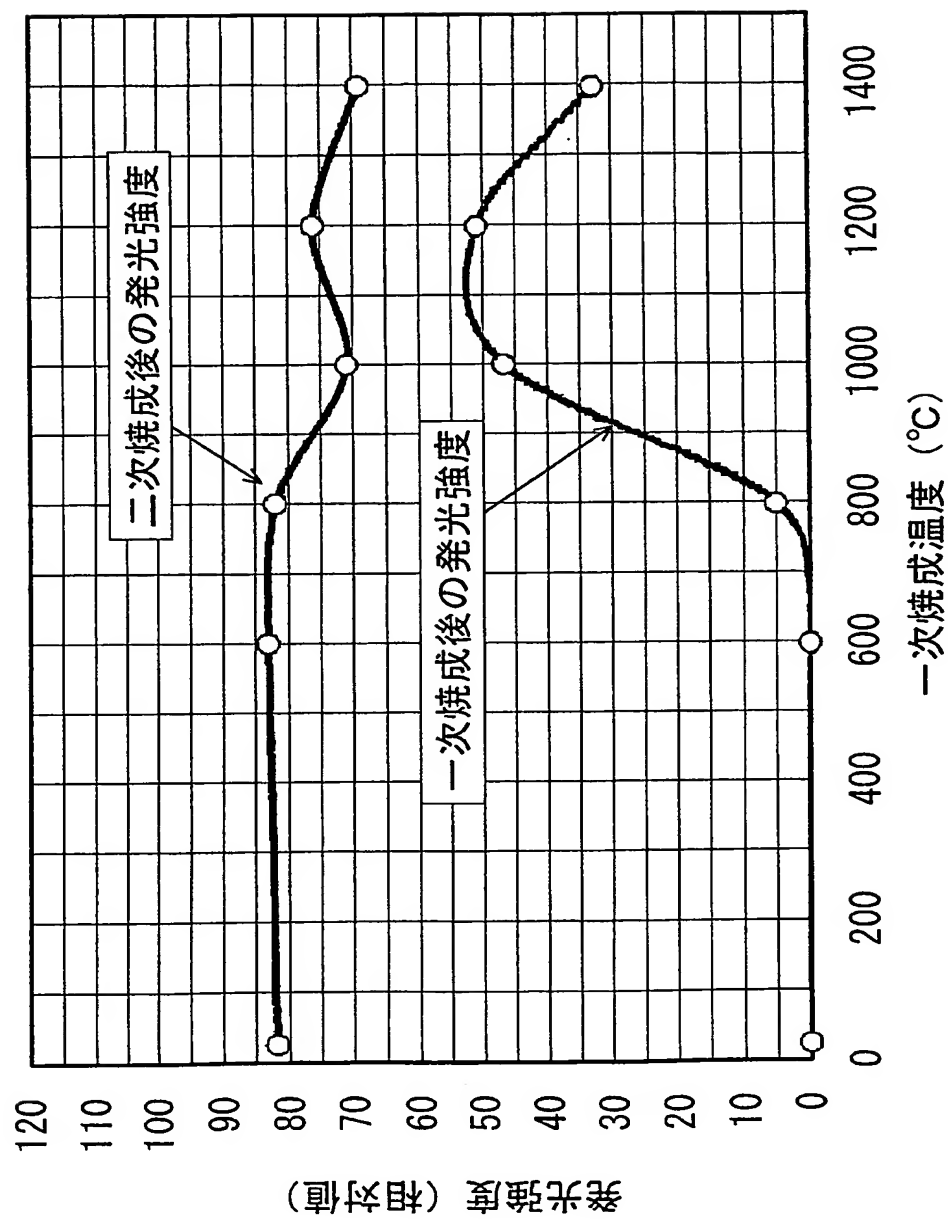


FIG. 10



6/48

FIG. 11



7/48

FIG. 12(a)

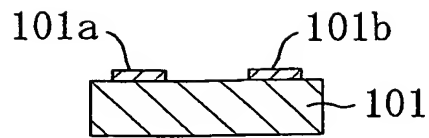


FIG. 12(b)

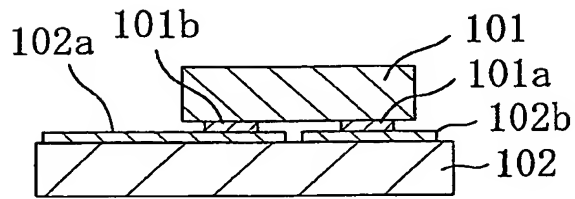


FIG. 12(c)

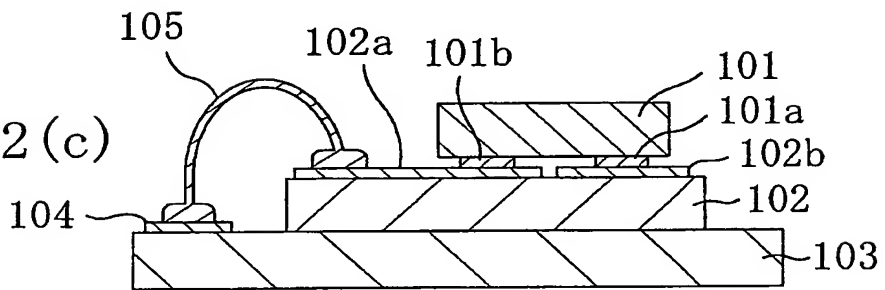
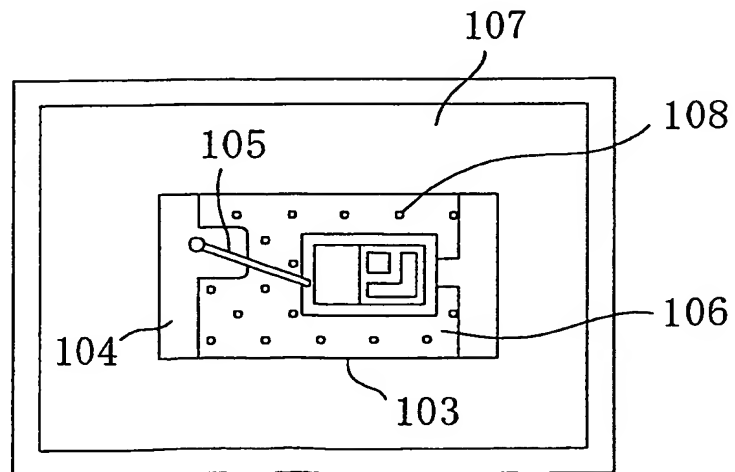


FIG. 12(d)



8/48

FIG. 13(a)

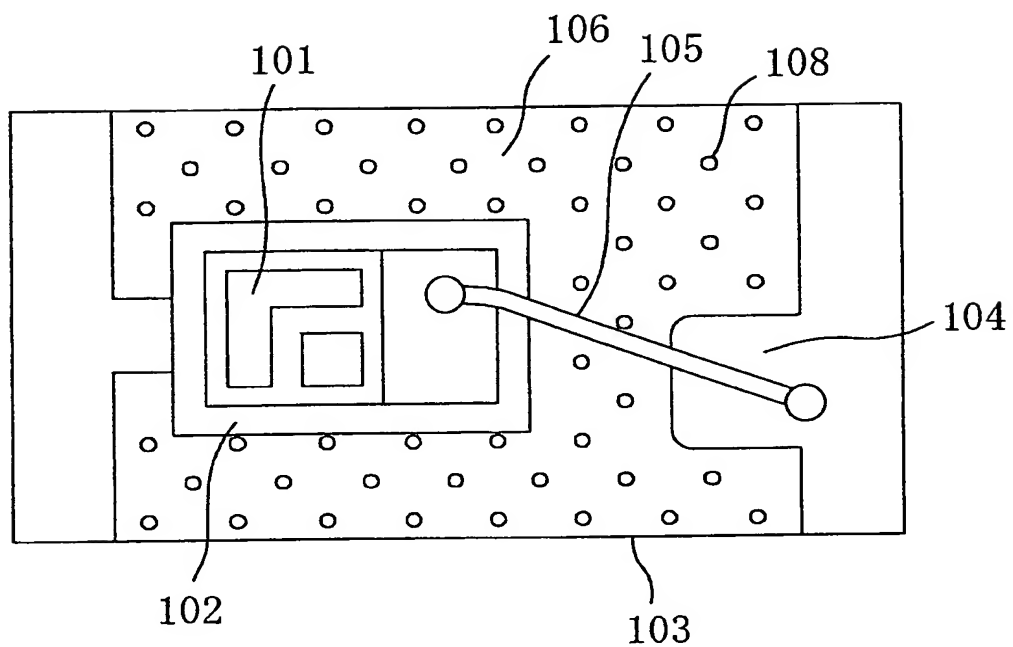
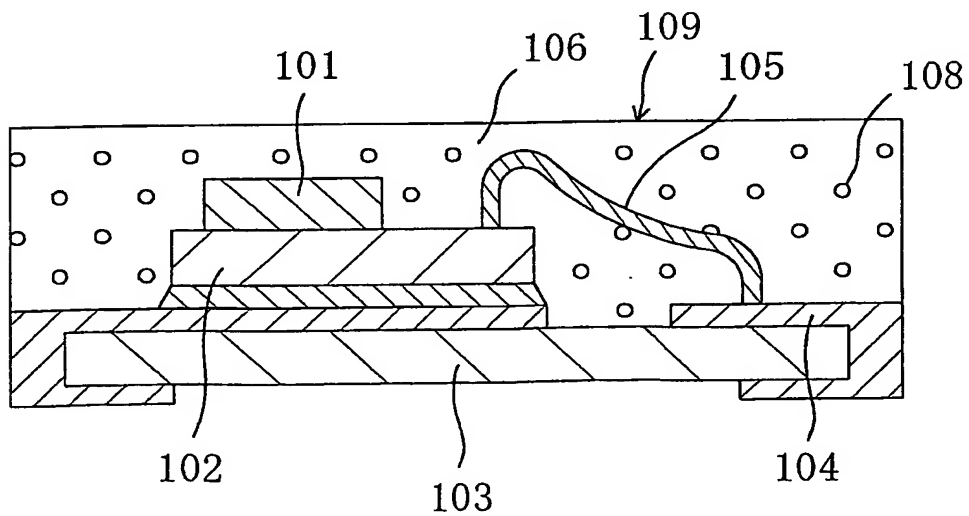


FIG. 13(b)



9/48

FIG. 14(a)

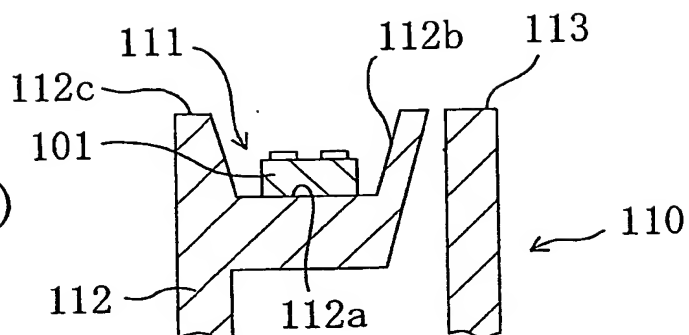


FIG. 14(b)

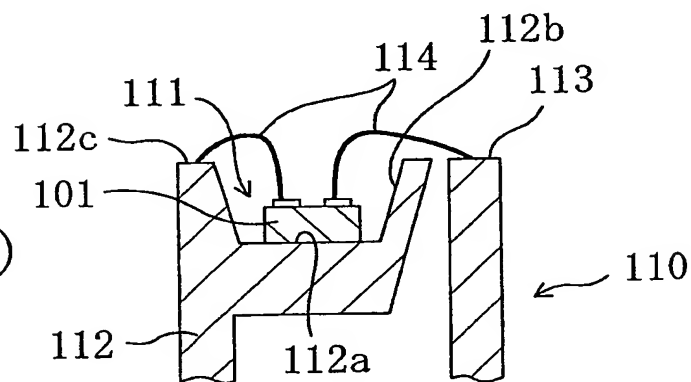
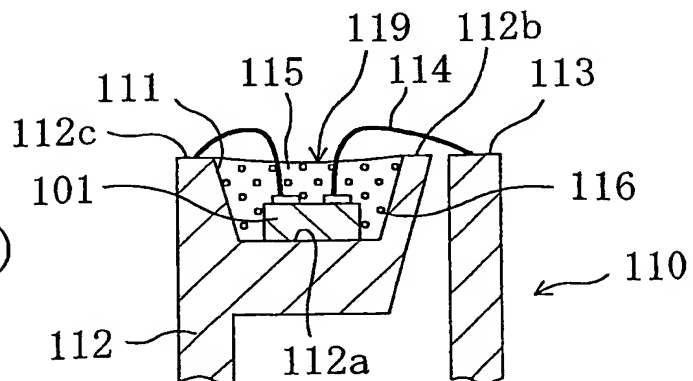


FIG. 14(c)



10/48

FIG. 15(a)

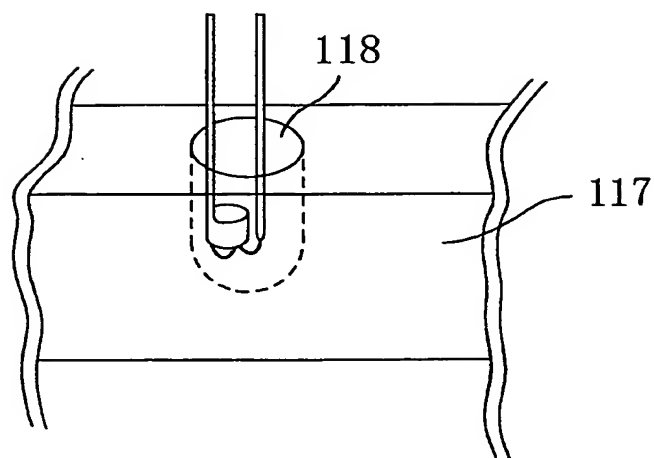
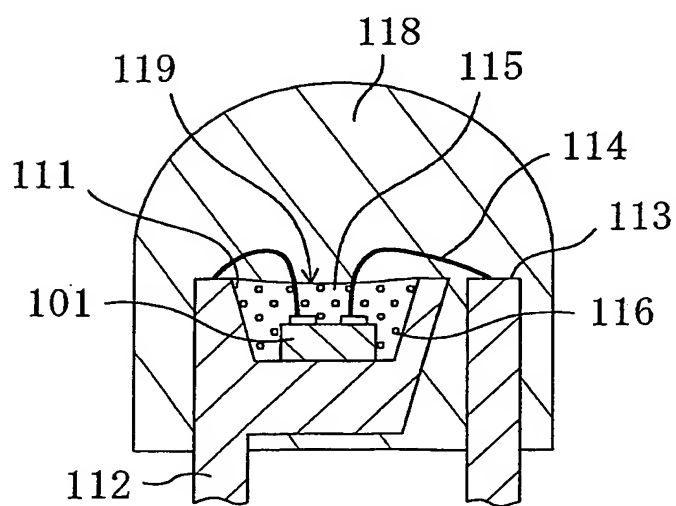


FIG. 15(b)



11/48

FIG. 16 (a)

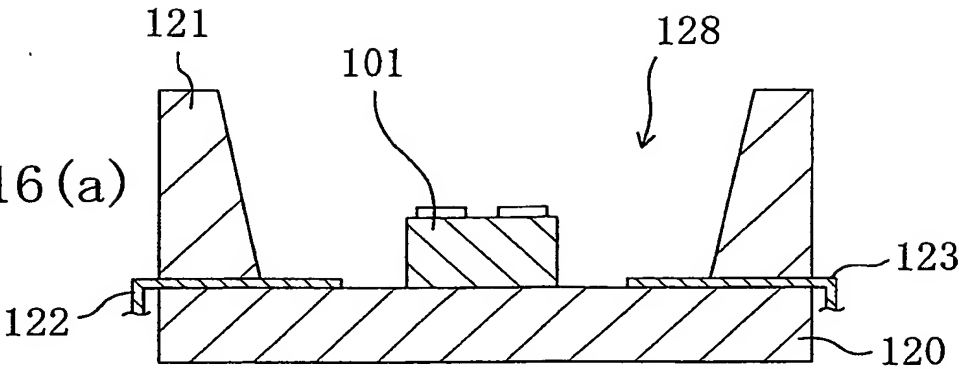


FIG. 16 (b)

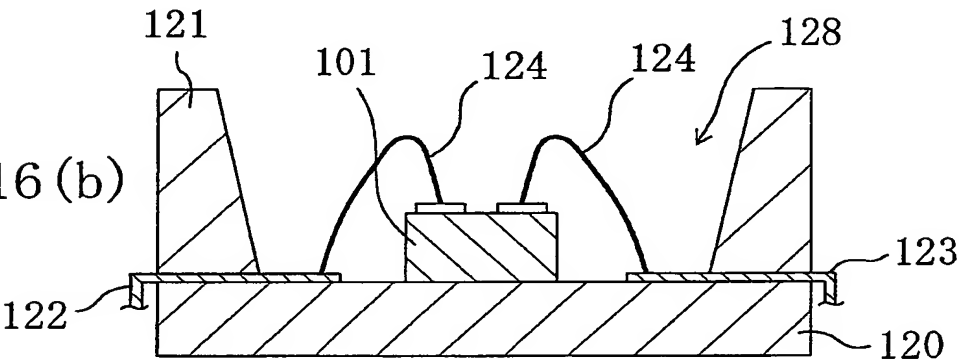
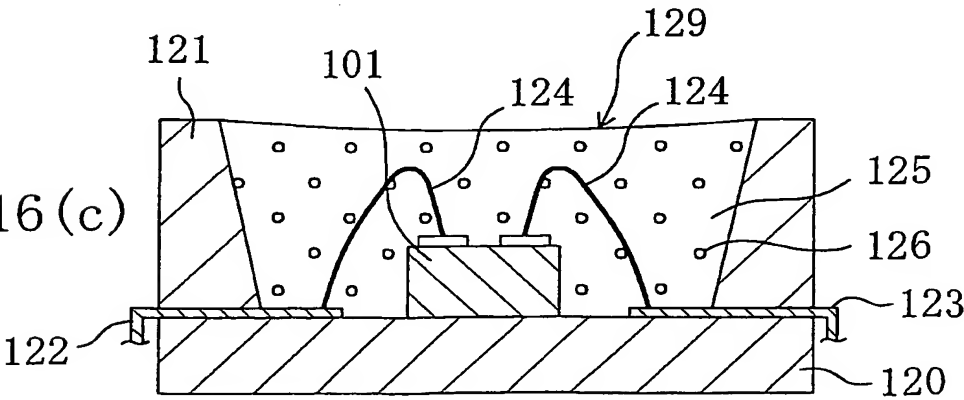


FIG. 16 (c)



12/48

FIG. 17(a)

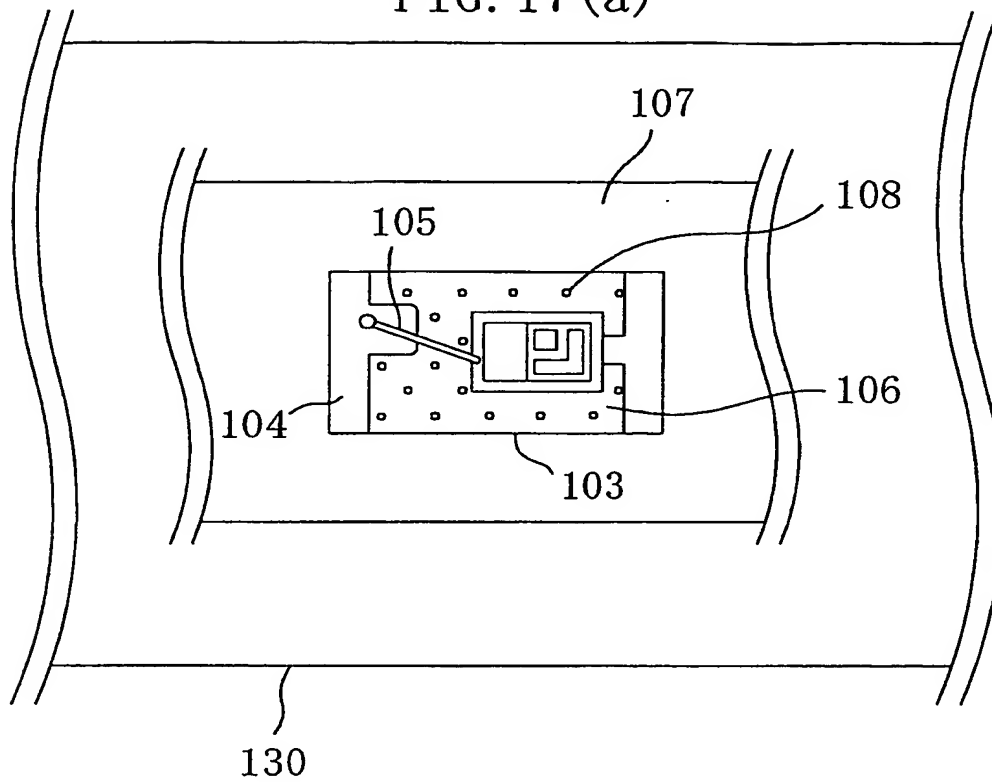
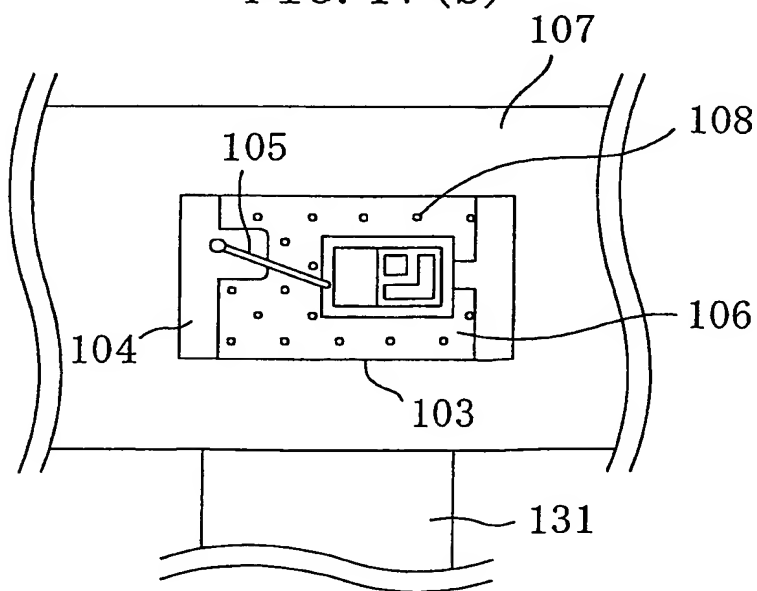


FIG. 17(b)



13/48

FIG. 18(a)

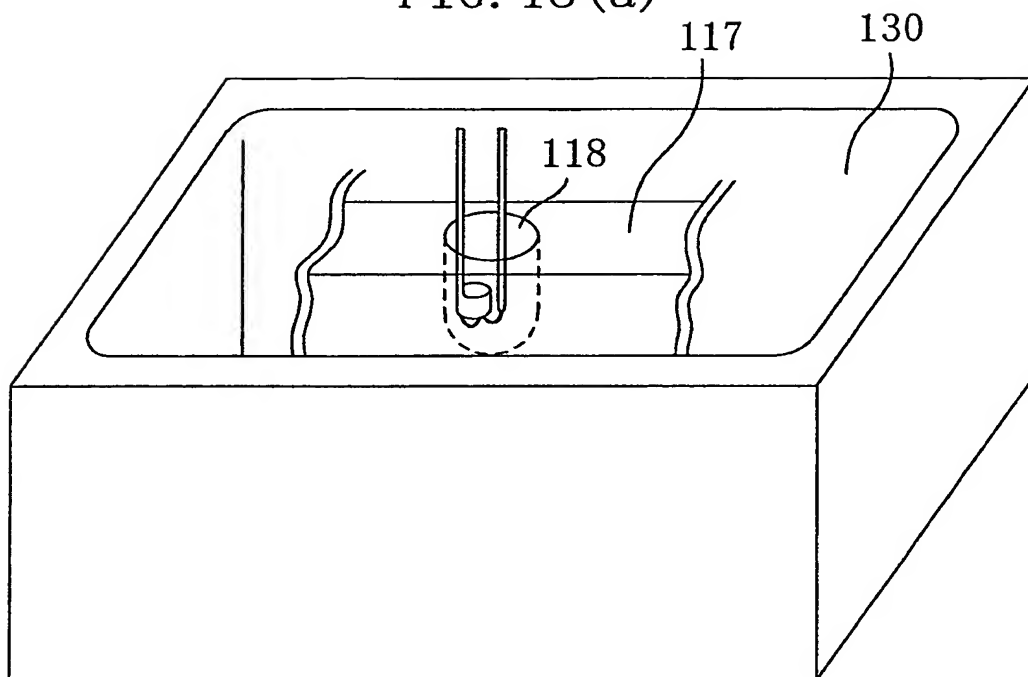


FIG. 18(b)

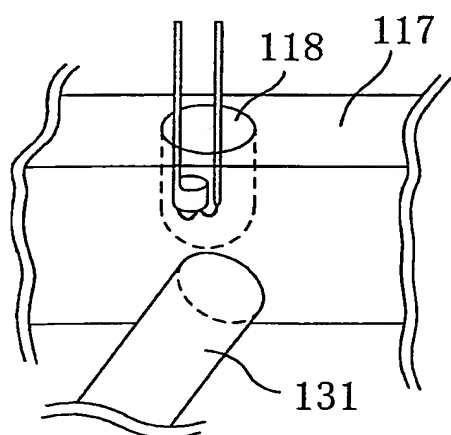


FIG. 19(a)

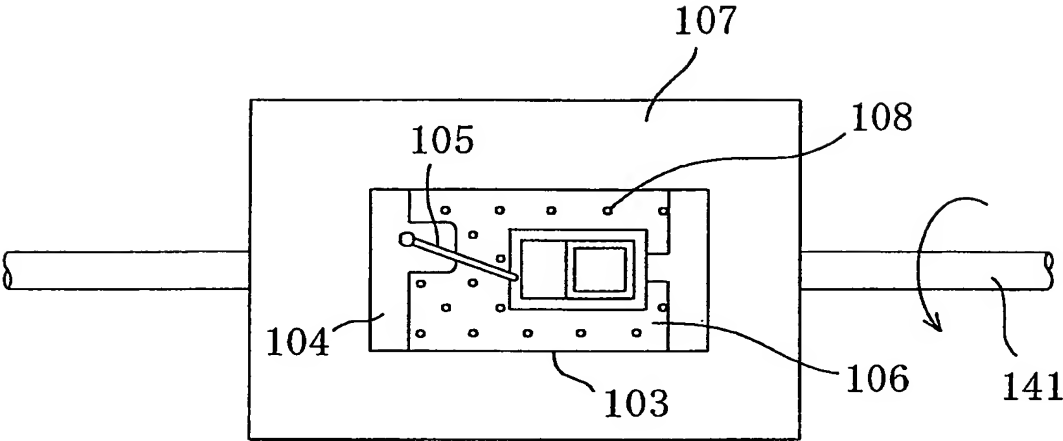
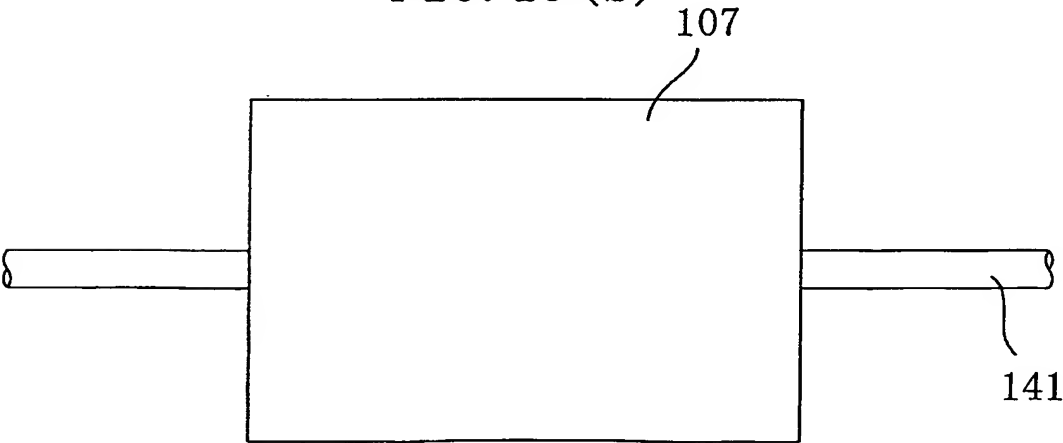


FIG. 19(b)



15/48

FIG. 20 (a)

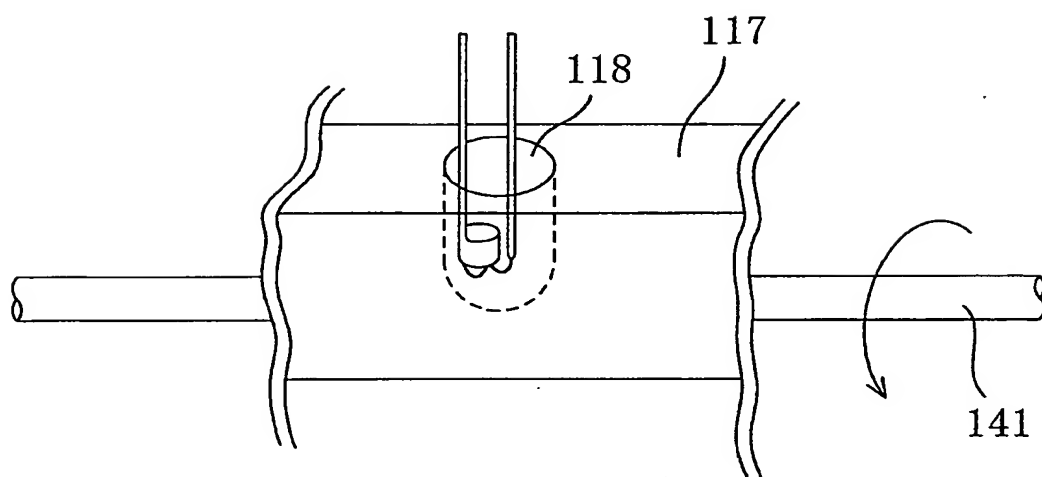


FIG. 20 (b)

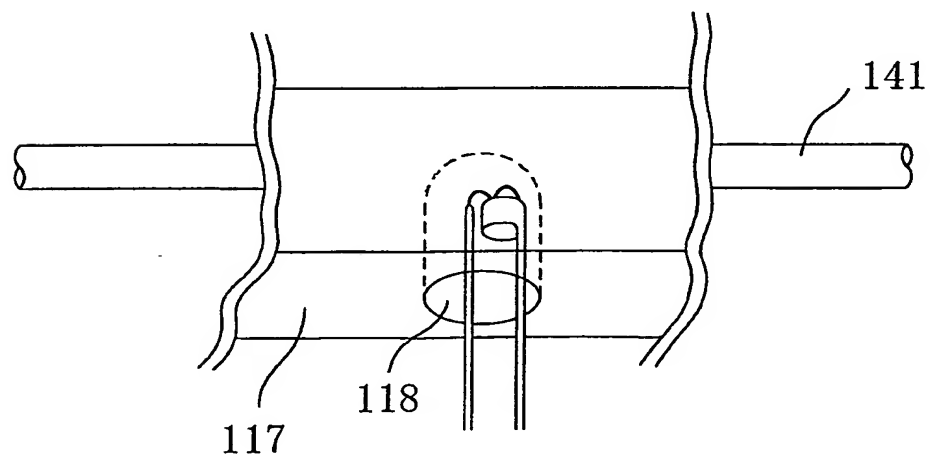


FIG. 21(a)

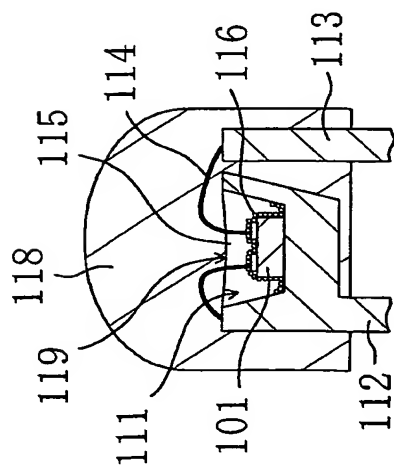


FIG. 21(b)

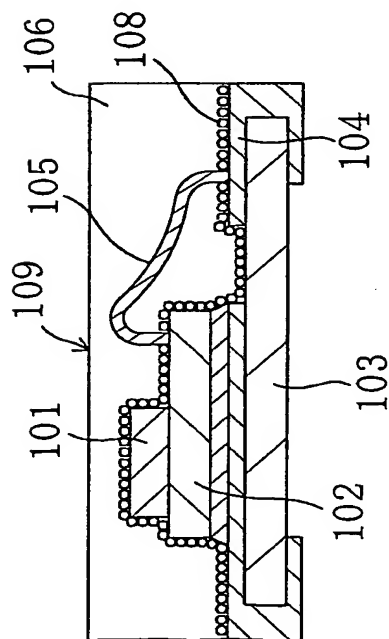


FIG. 21(c)

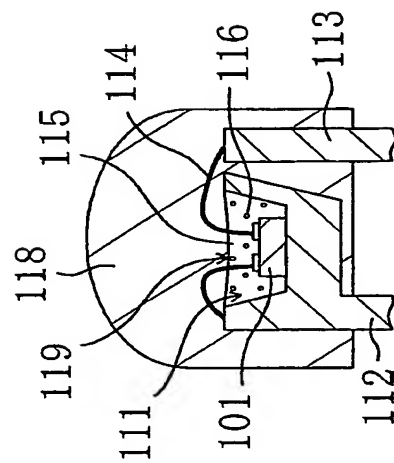
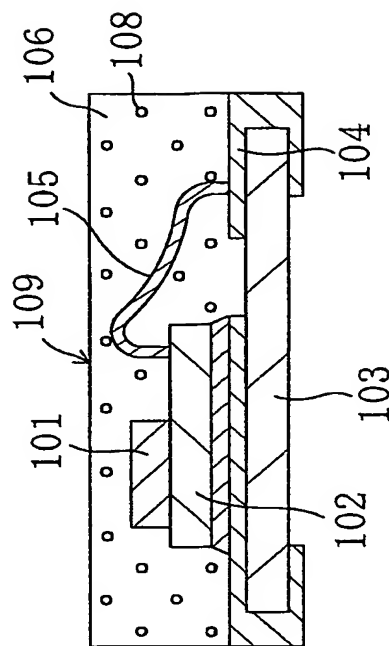


FIG. 21(d)



17/48

FIG. 22

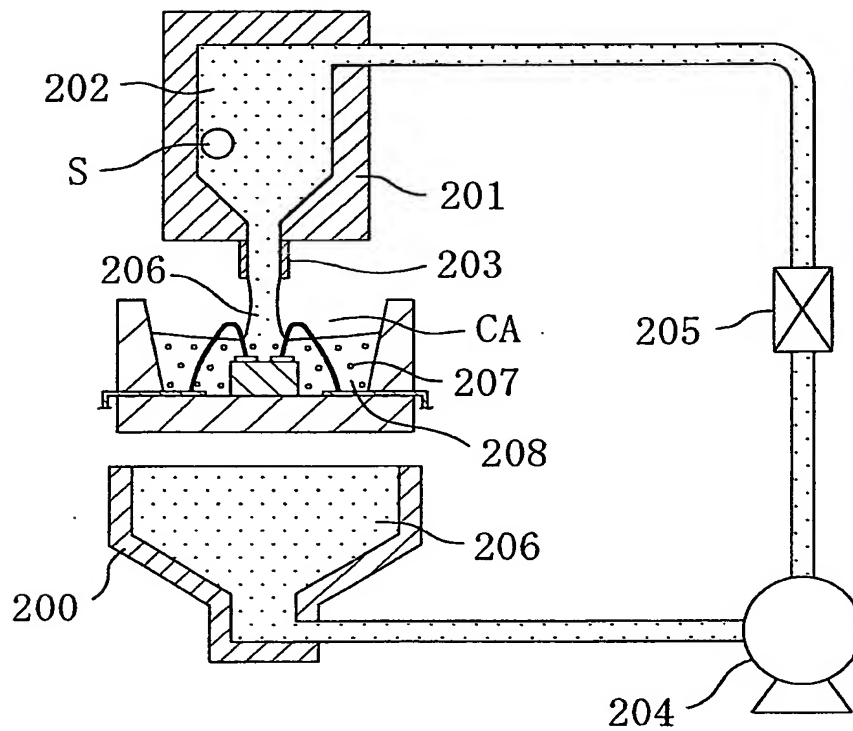


FIG. 23

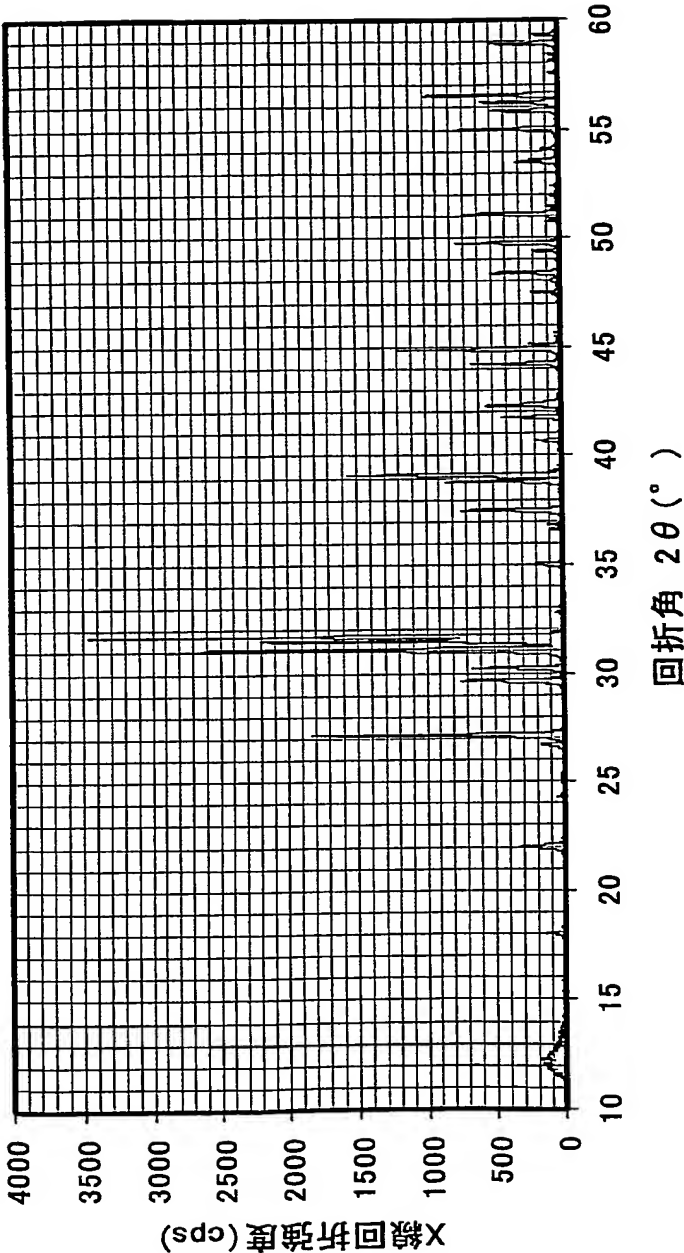


FIG. 24

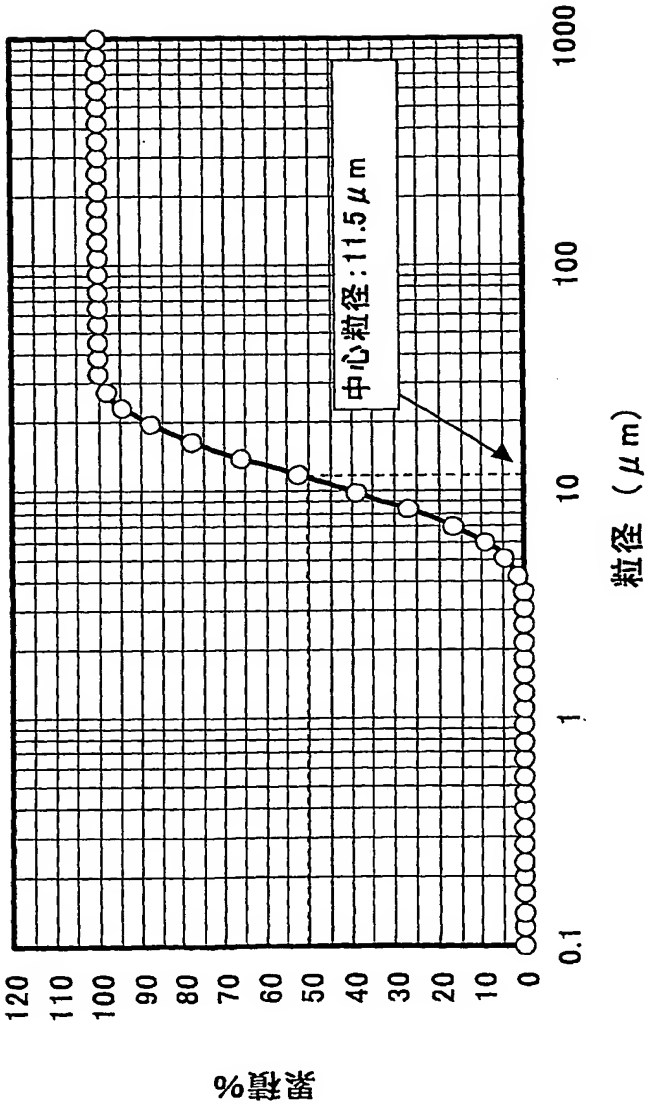
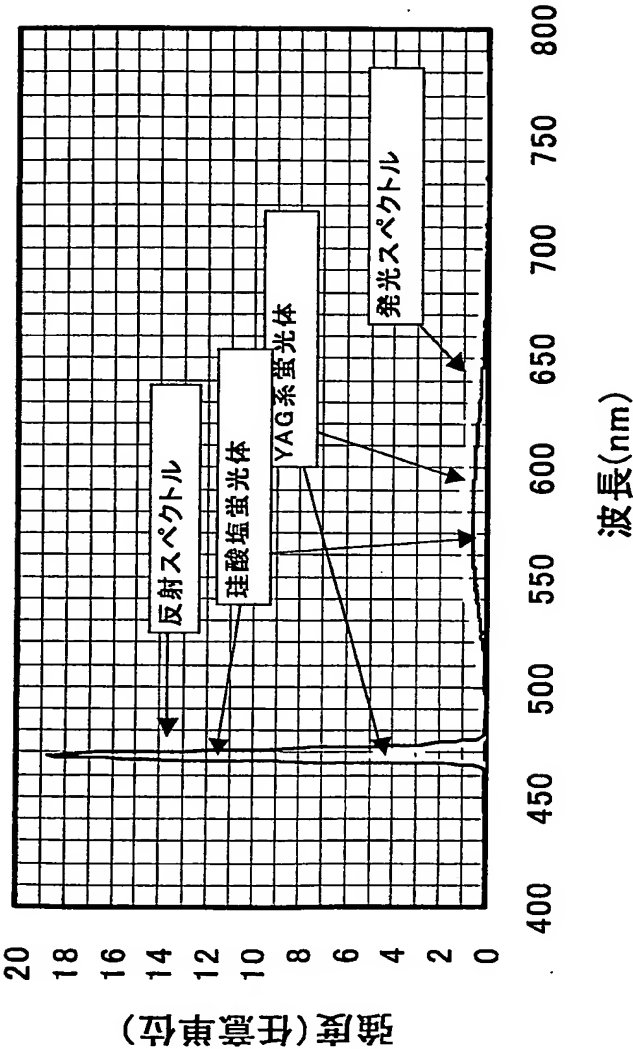


FIG. 25



21/48

FIG. 26(a)

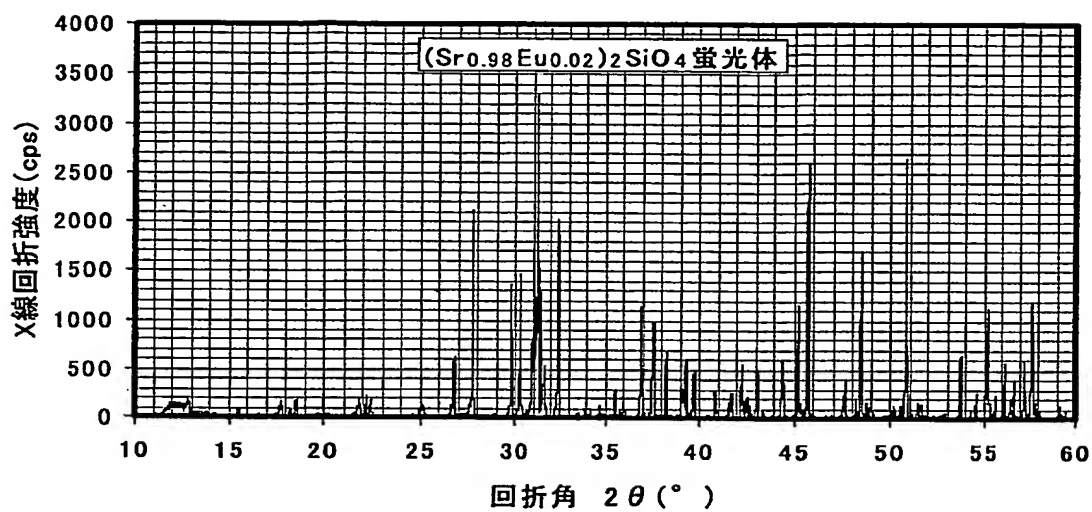
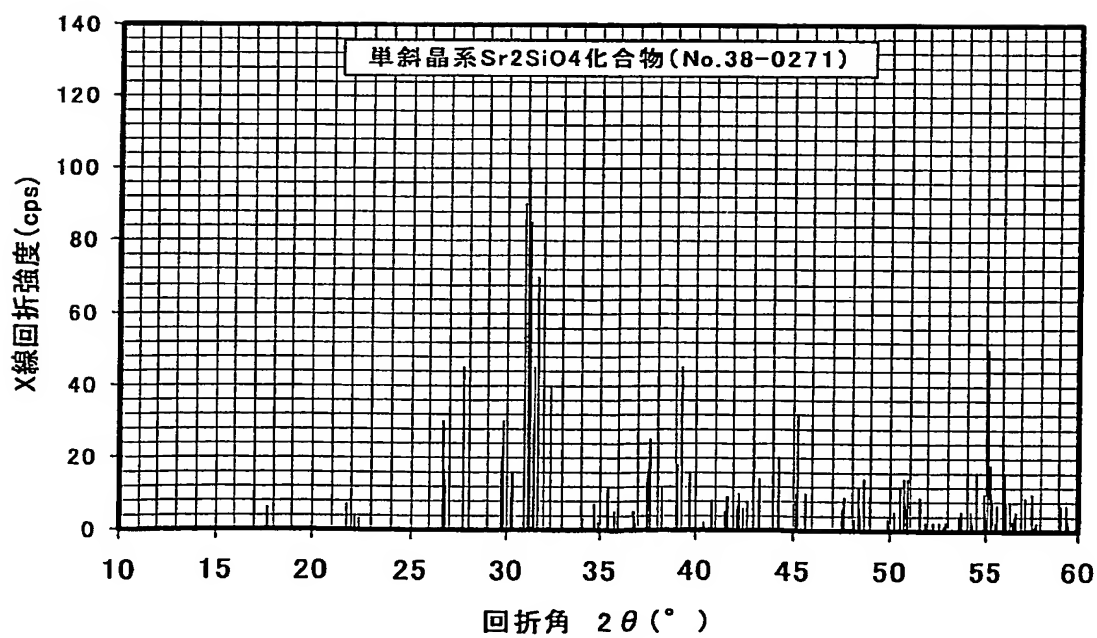


FIG. 26(b)



22/48

FIG. 27(a)

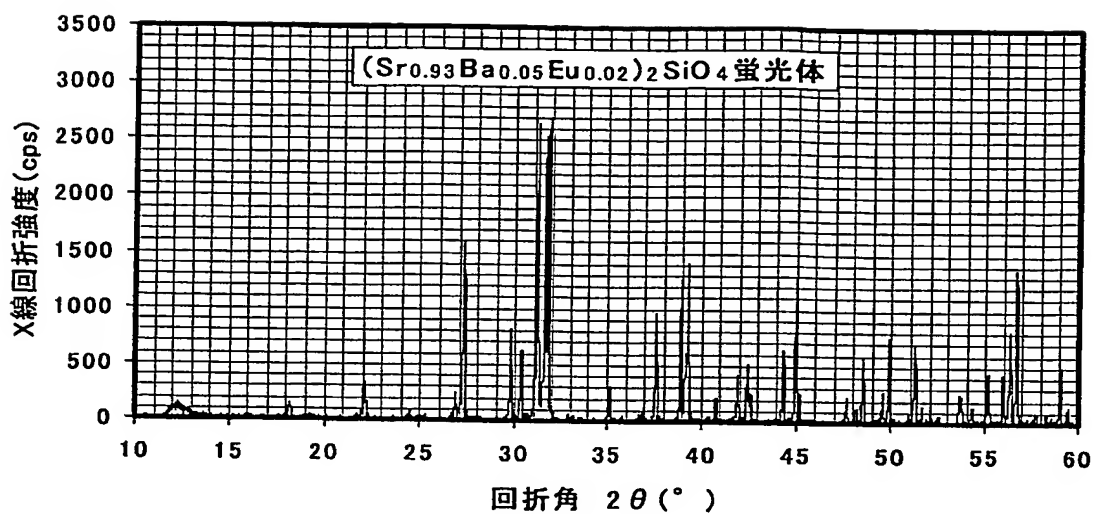
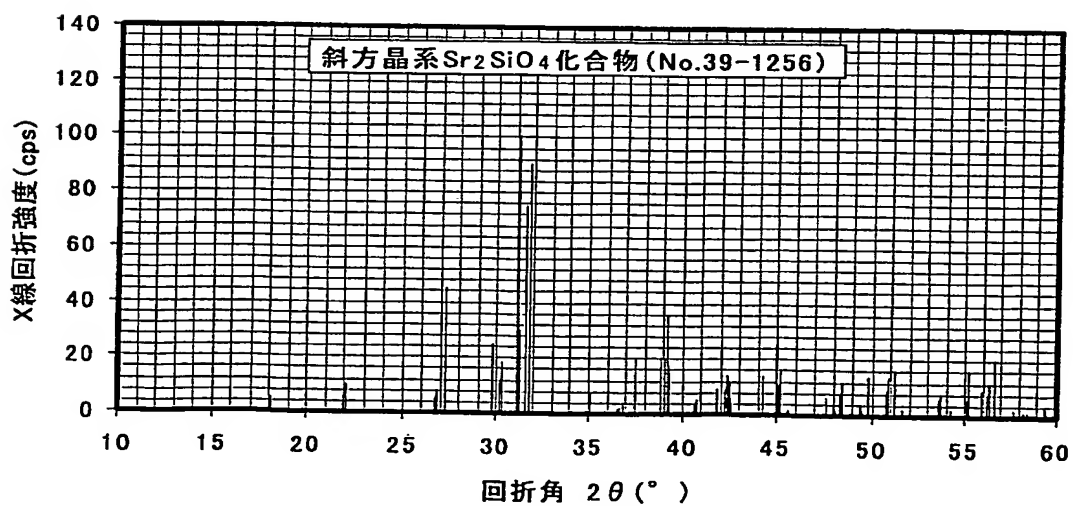


FIG. 27(b)



23/48

FIG. 28(a)

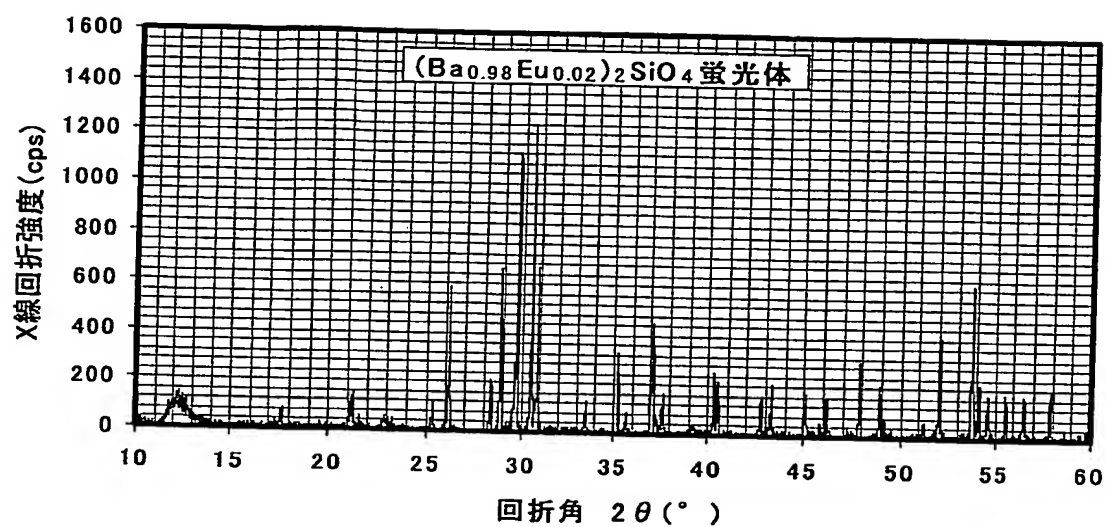
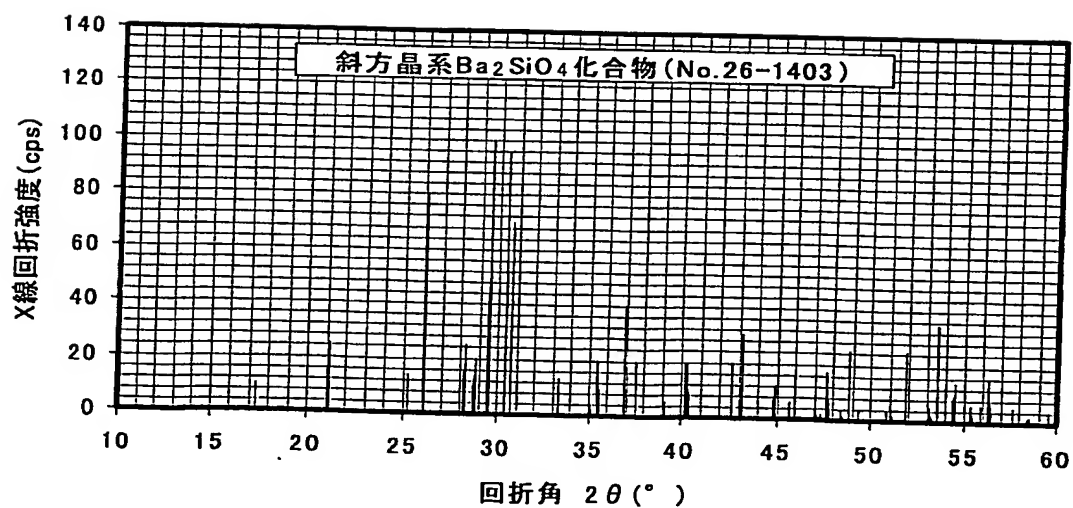


FIG. 28(b)



24/48

FIG. 29(a)

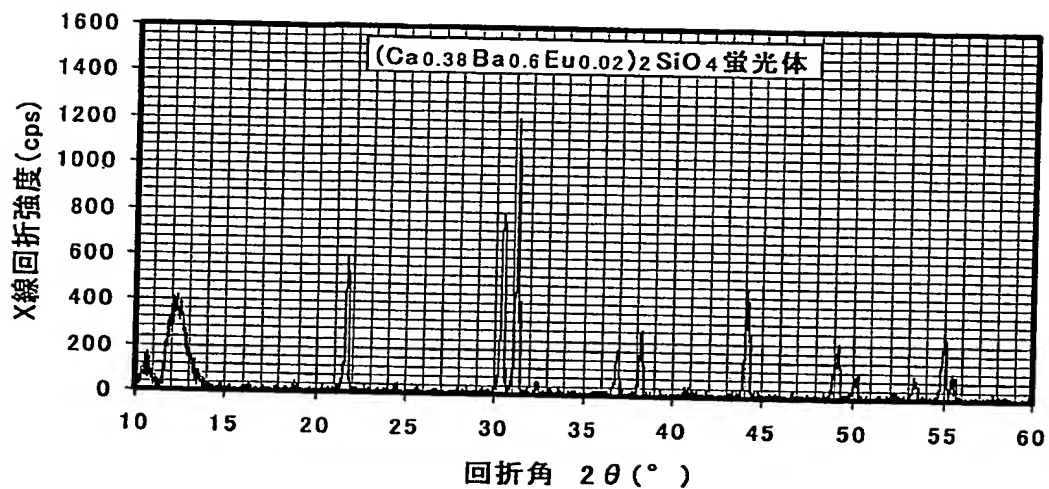
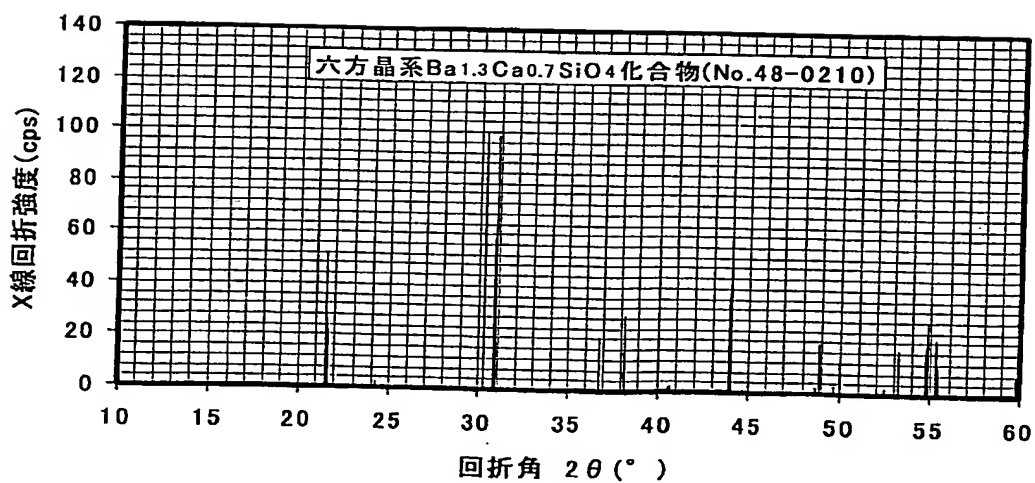


FIG. 29(b)



25/48

FIG. 30(a)

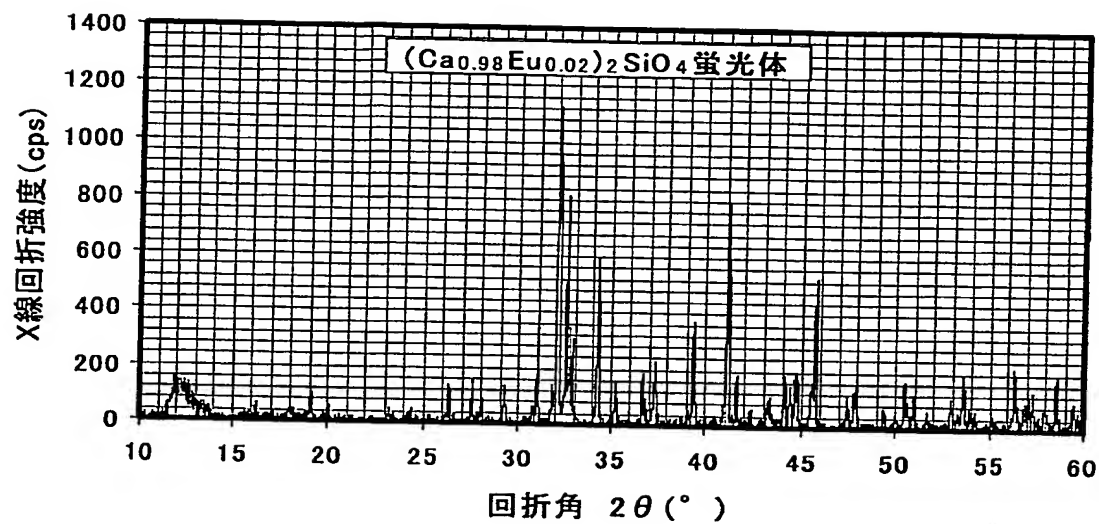
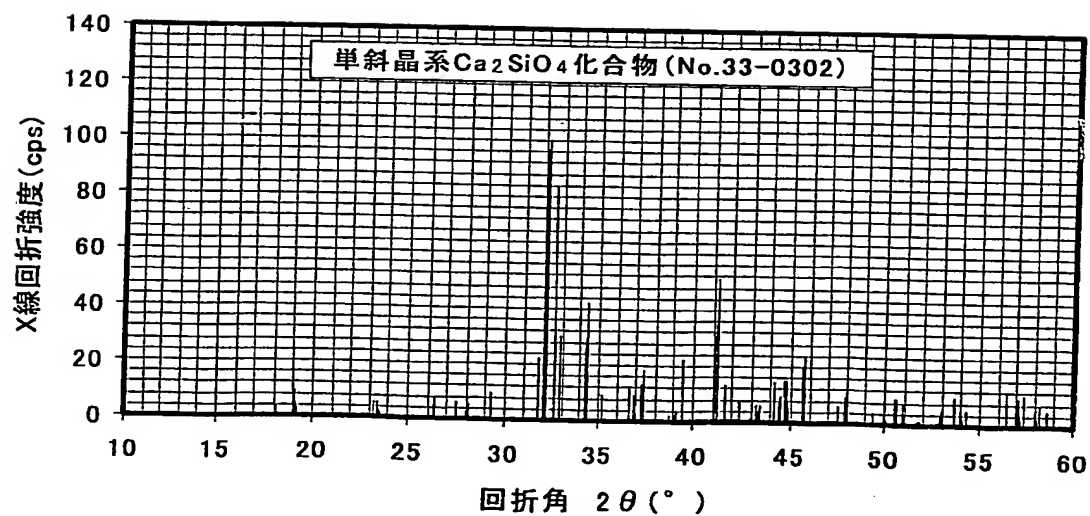


FIG. 30(b)



26/48

FIG. 31 (a)

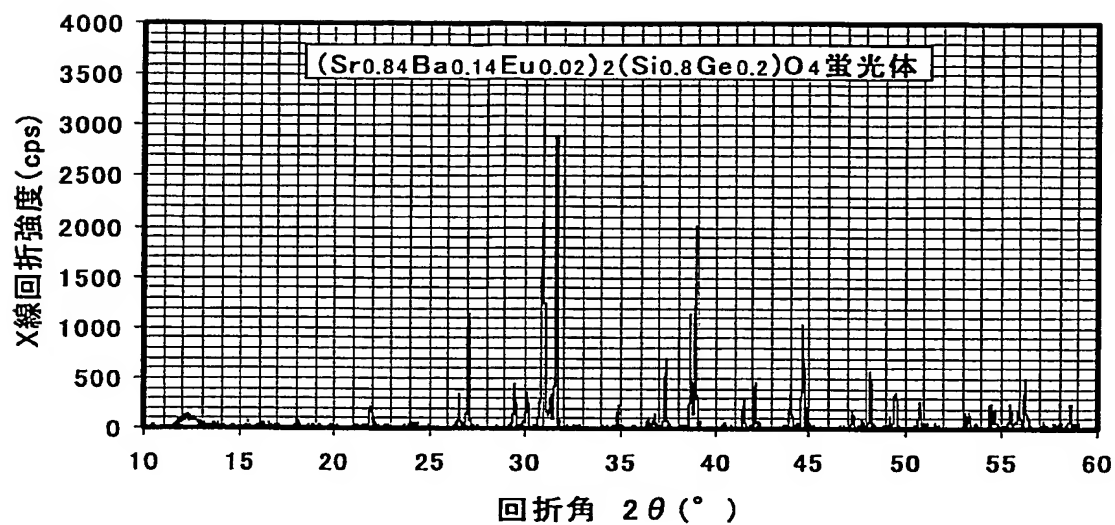
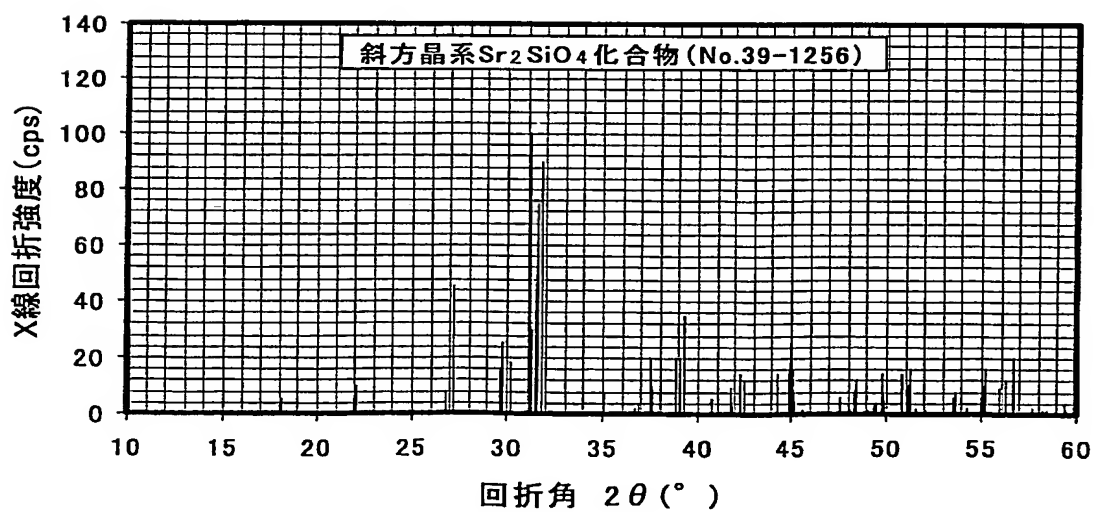
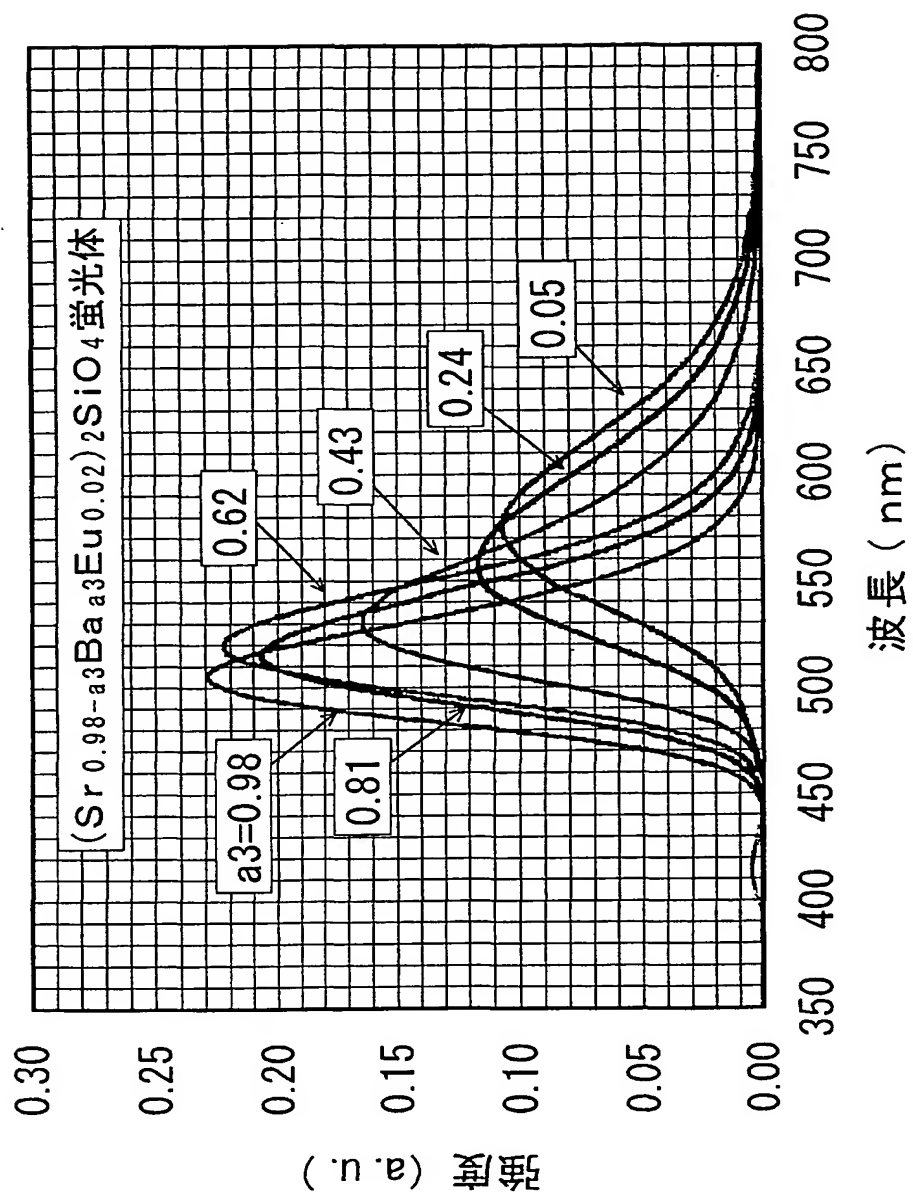


FIG. 31 (b)



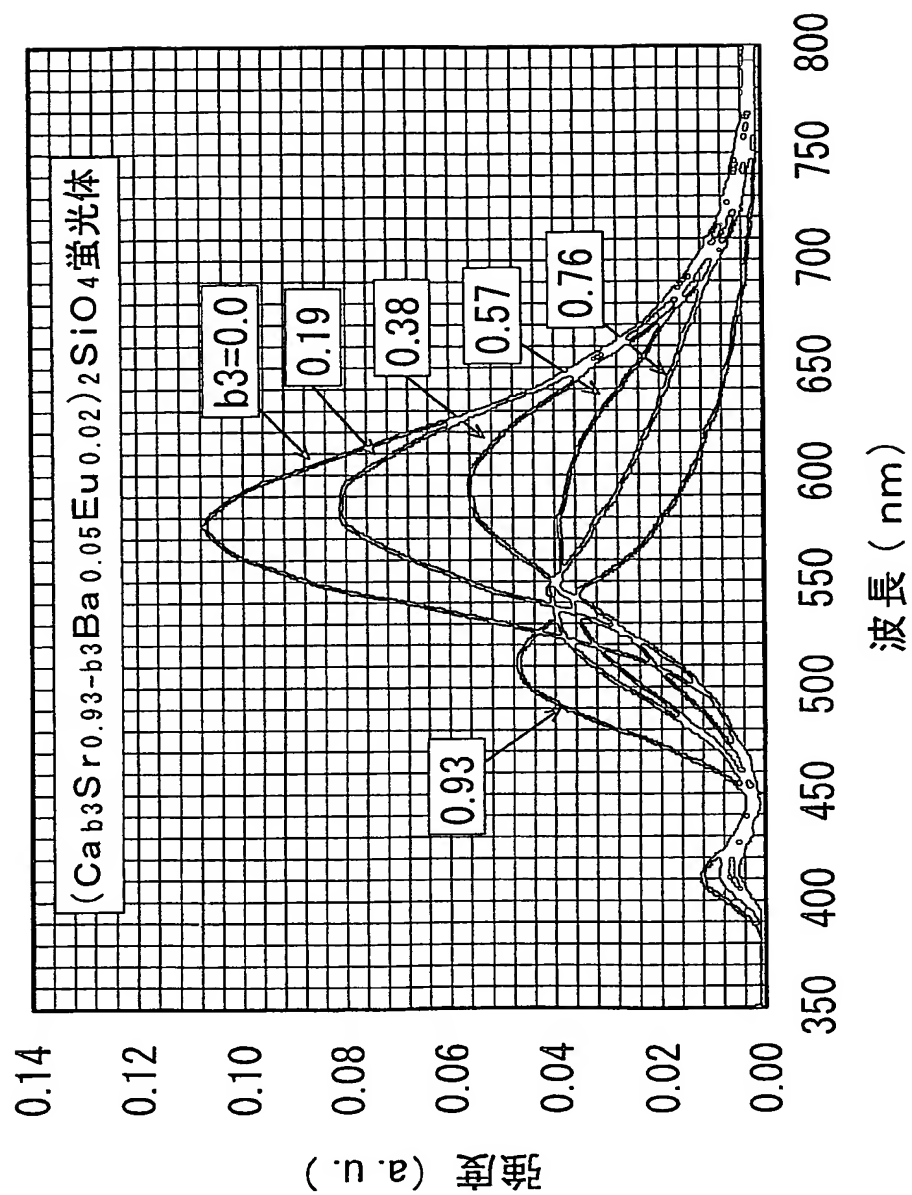
27/48

FIG. 32



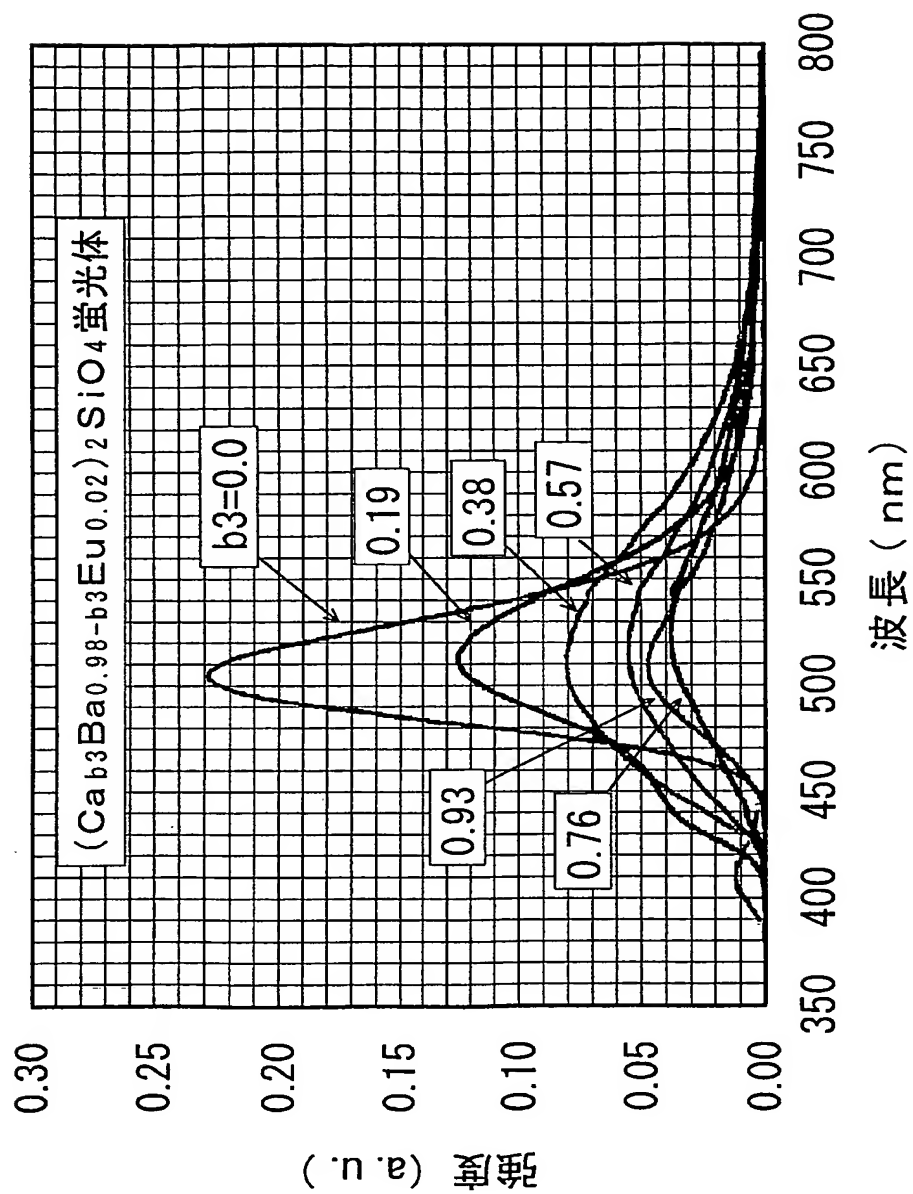
28/48

FIG. 33



29/48

FIG. 34



30/48

FIG. 35

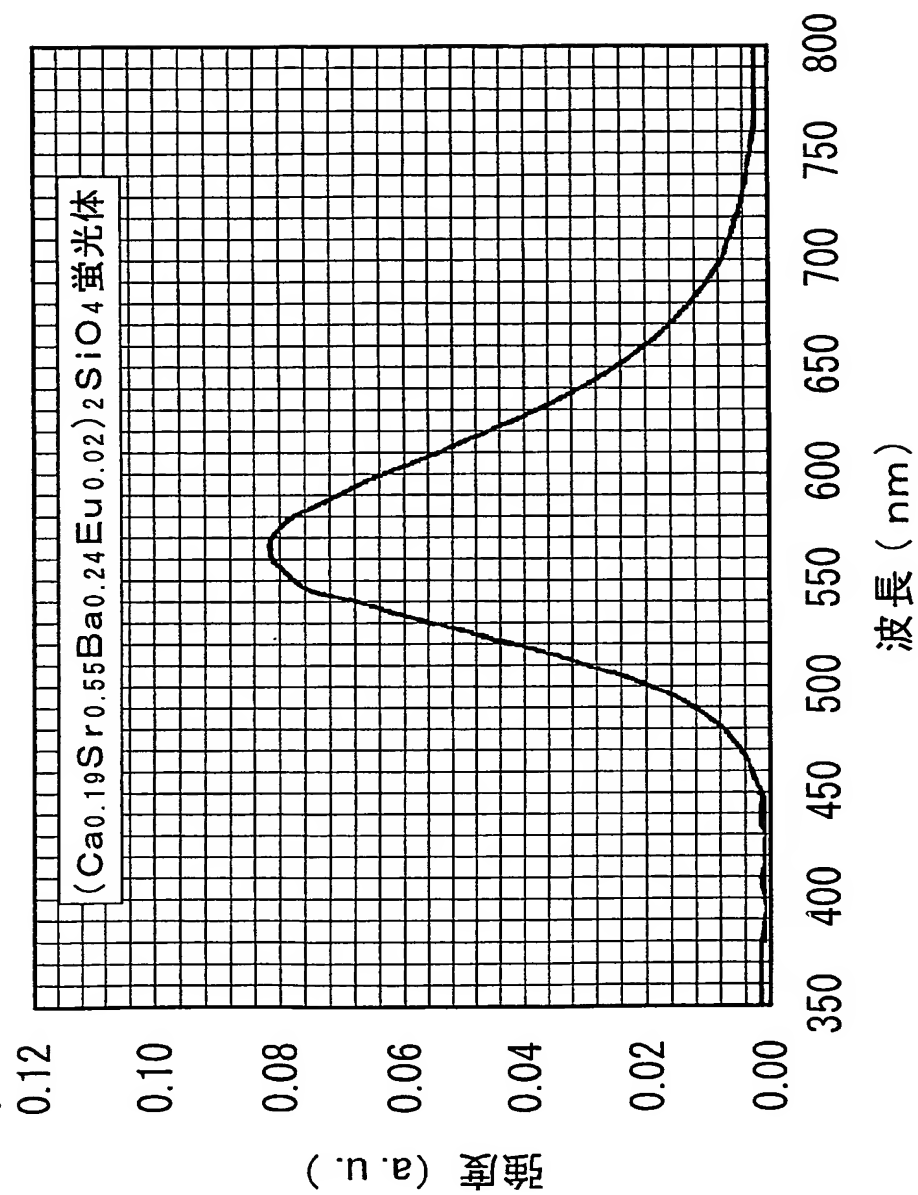
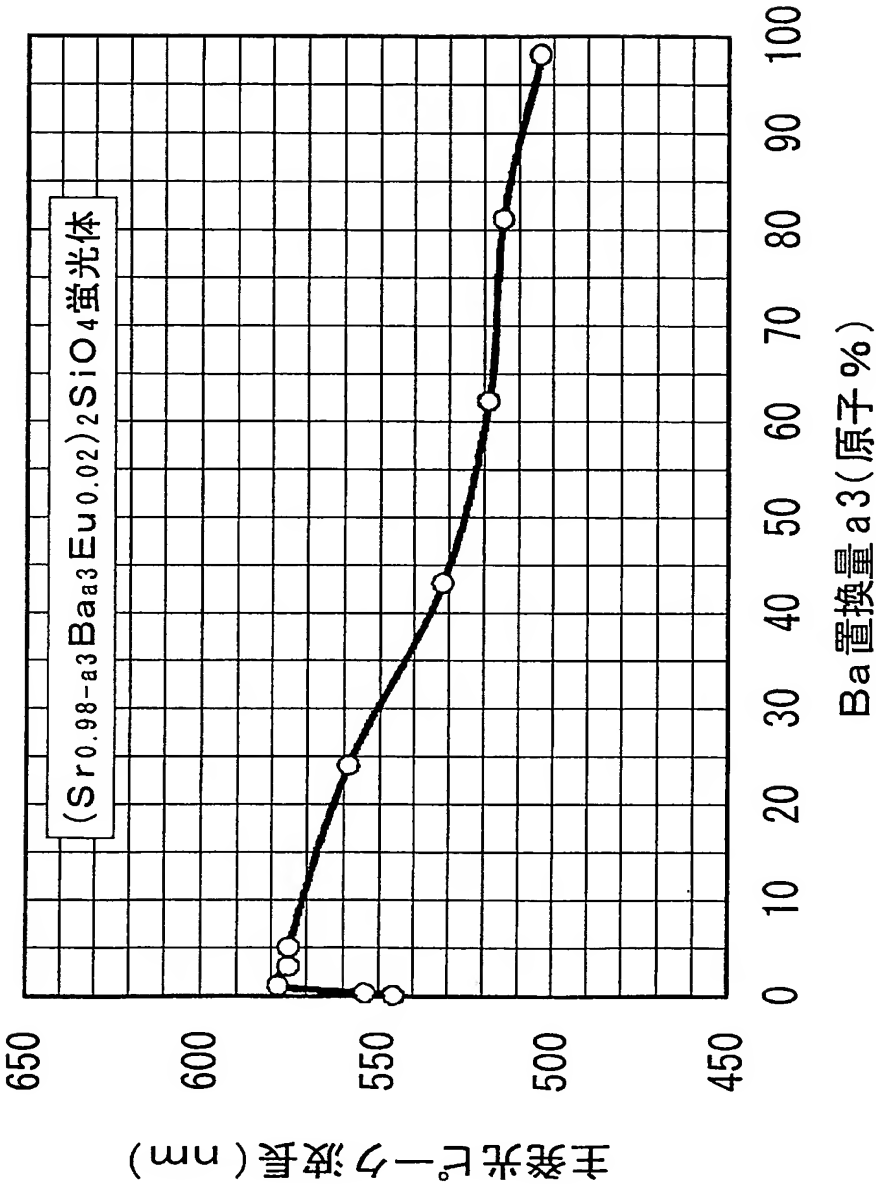


FIG. 36



32/48

FIG. 37

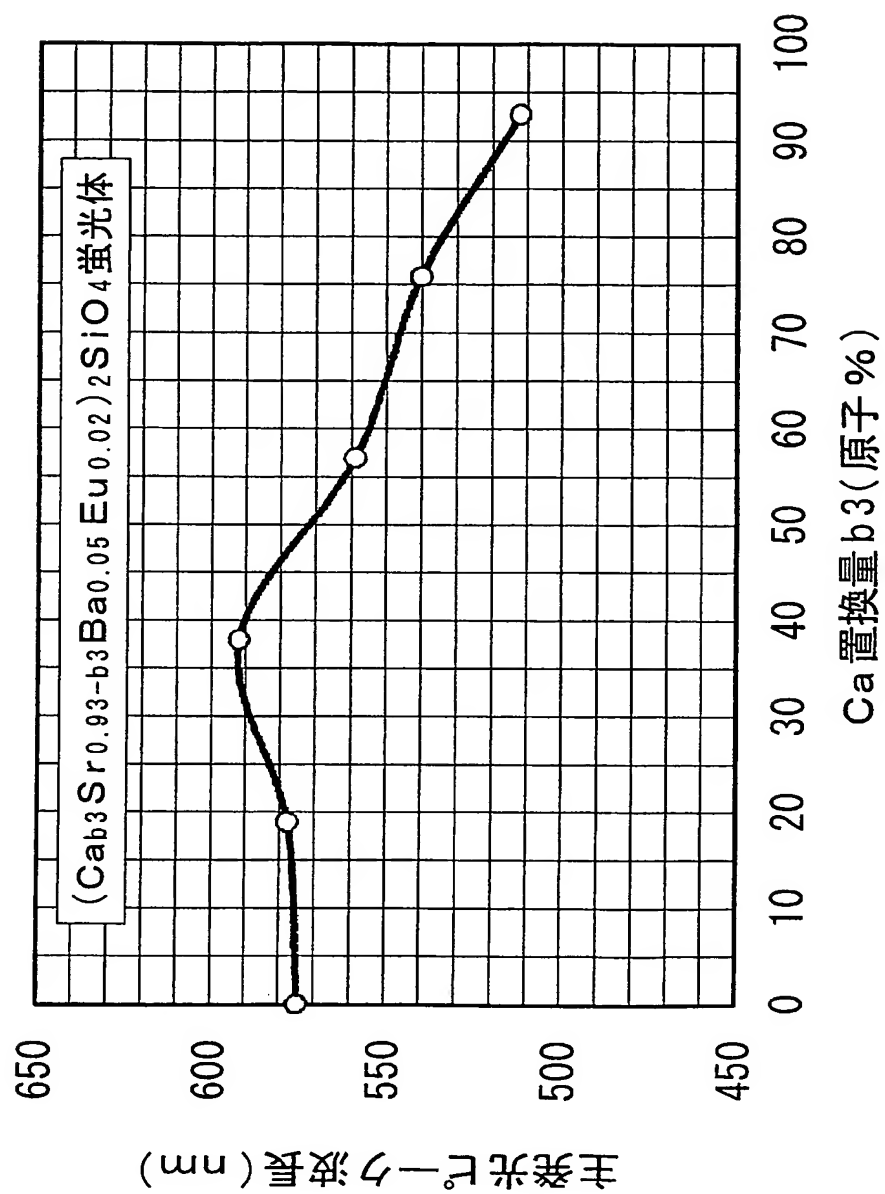


FIG. 38

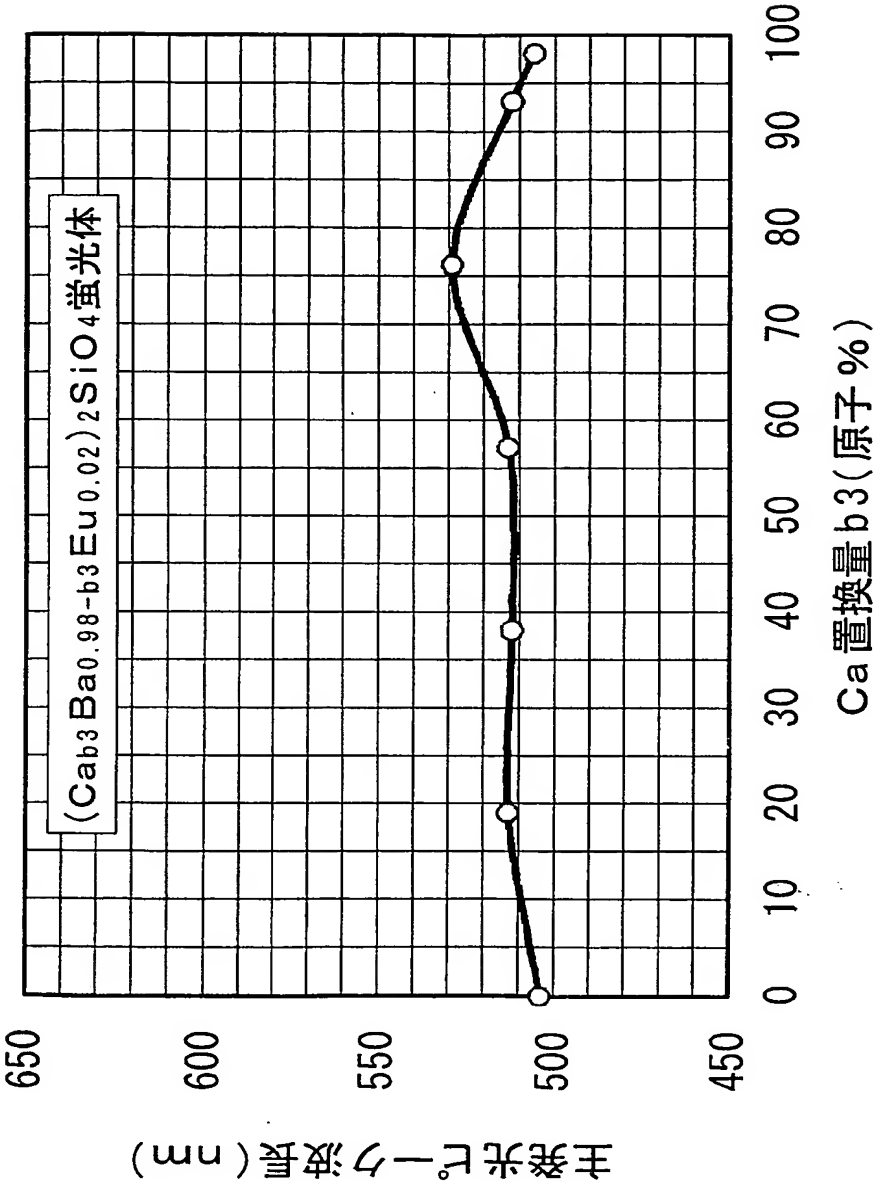


FIG. 39

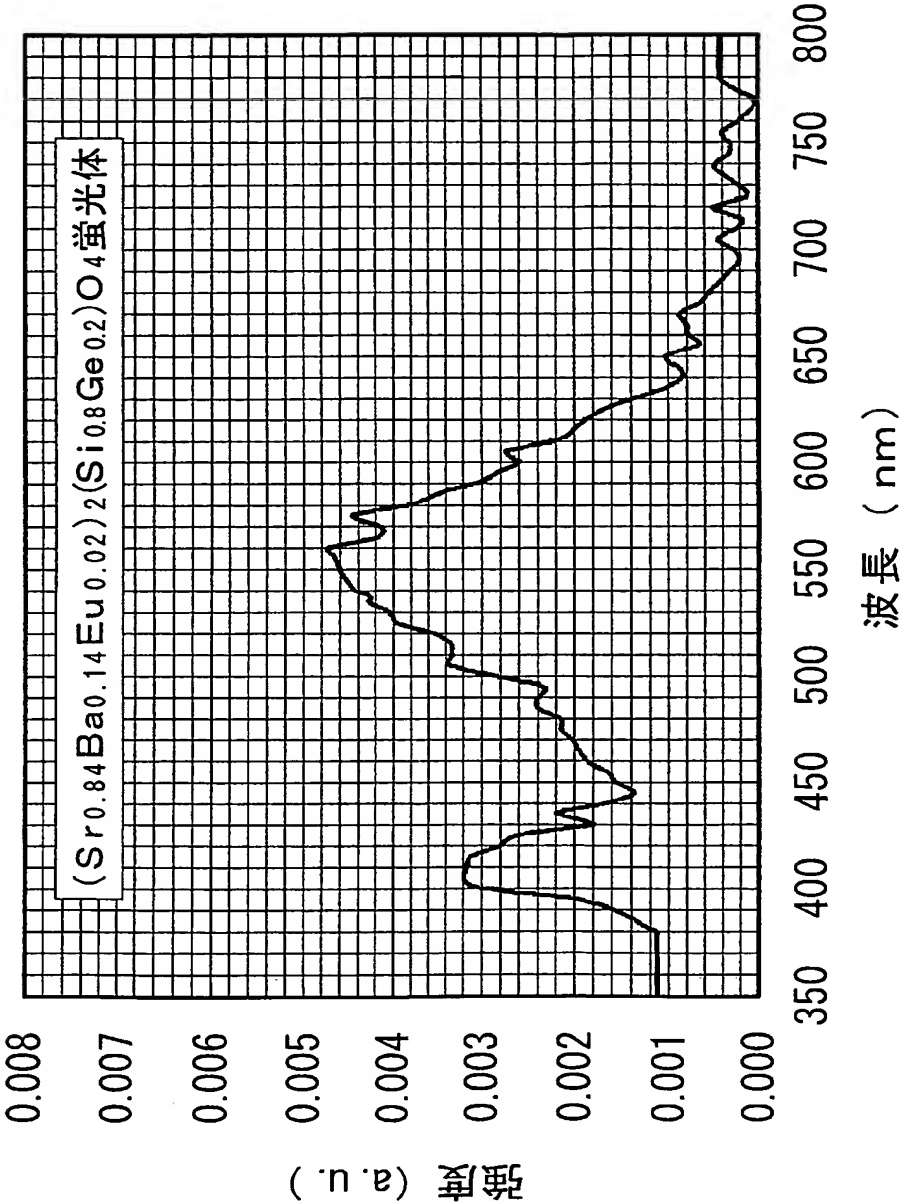
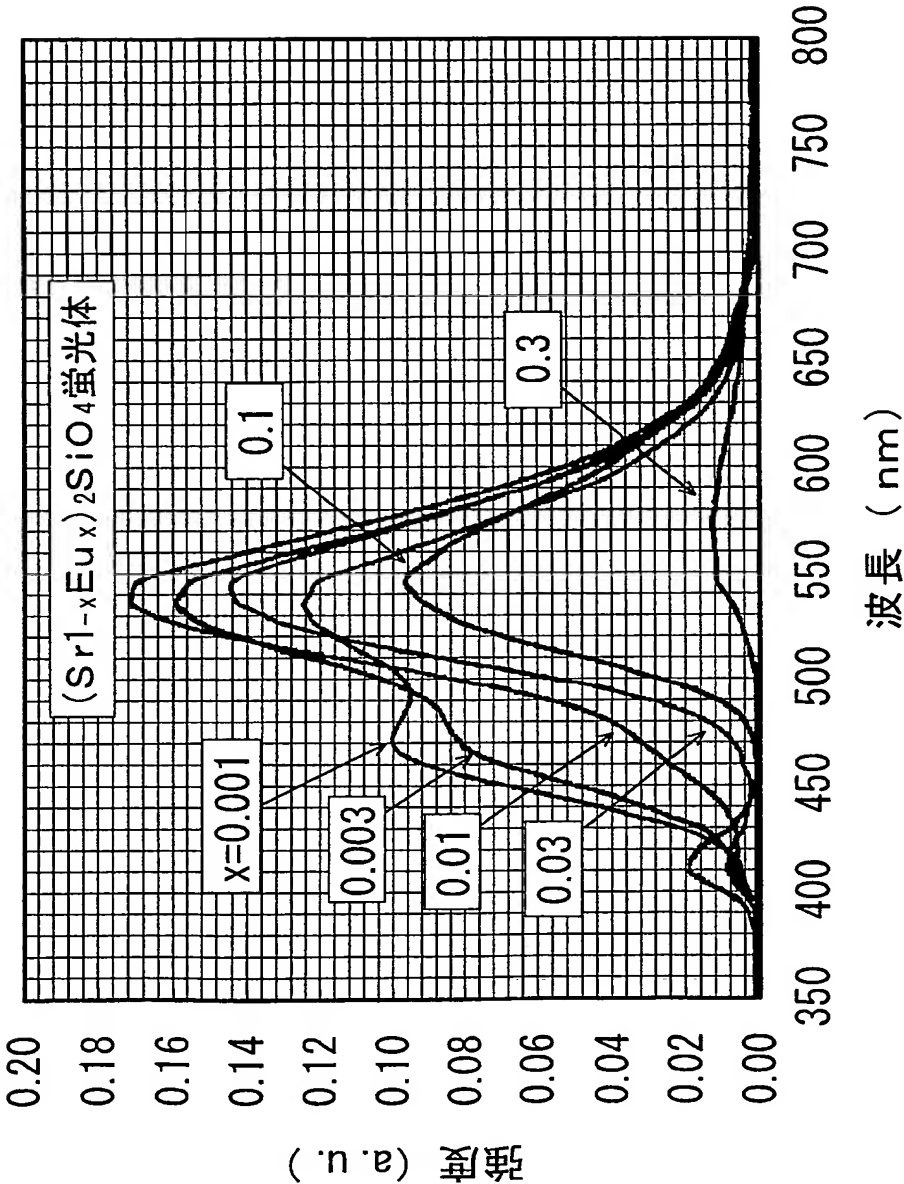


FIG. 40



36/48

FIG. 41

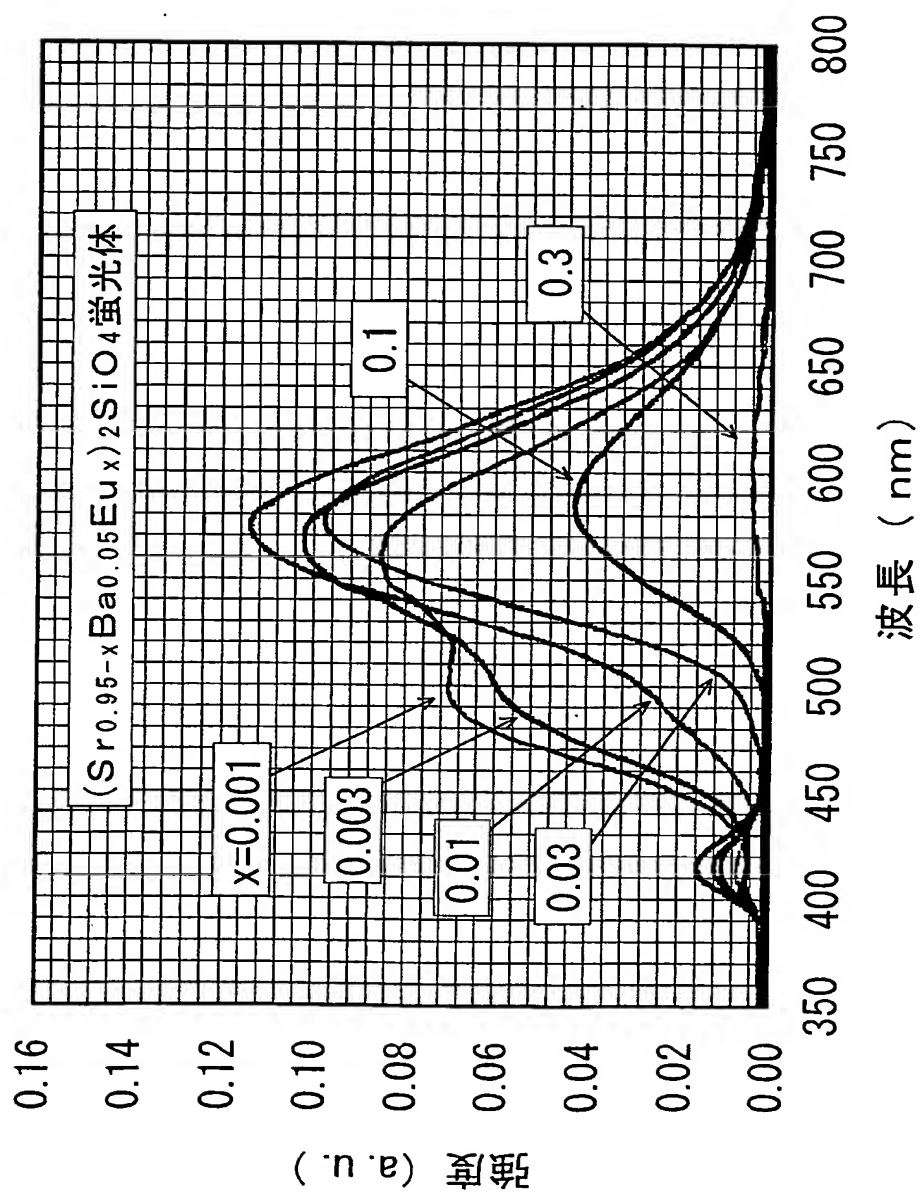


FIG. 42

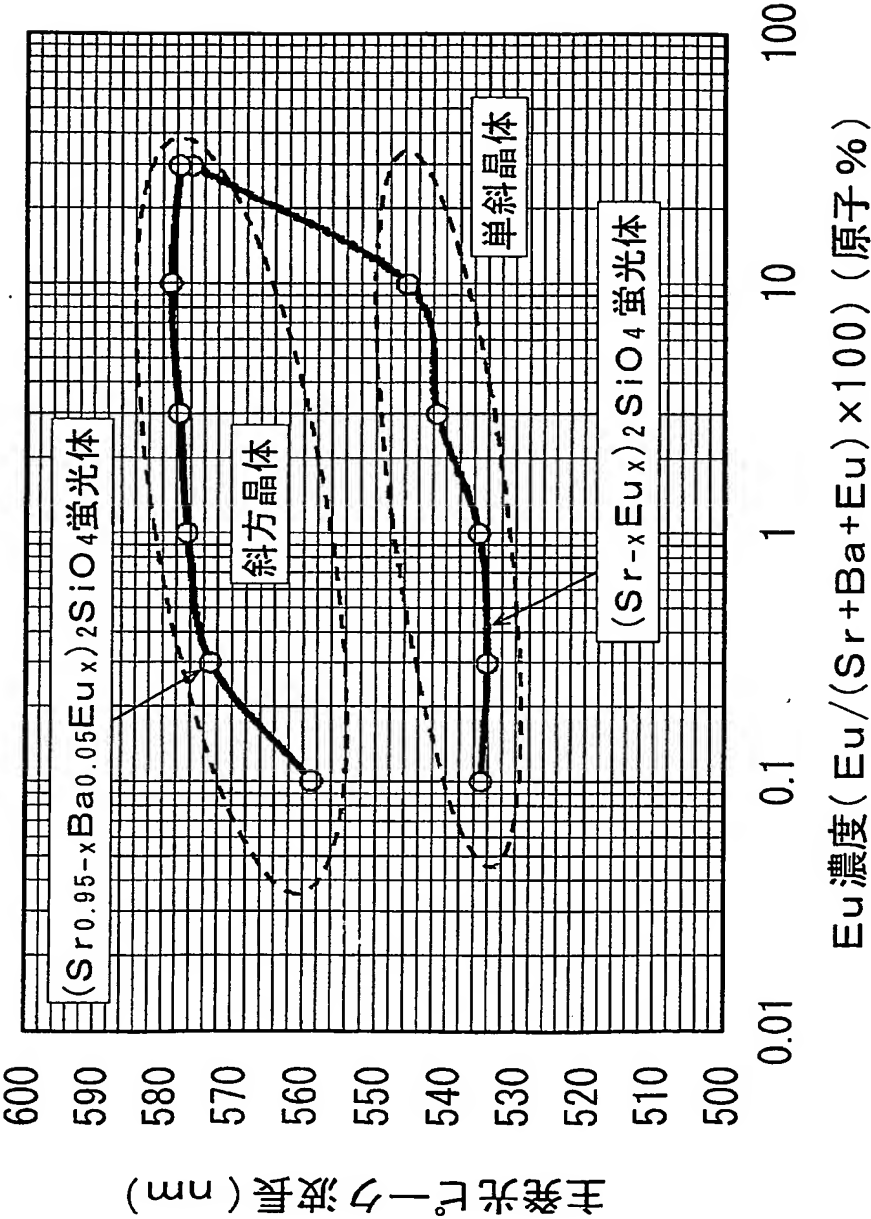


FIG. 43

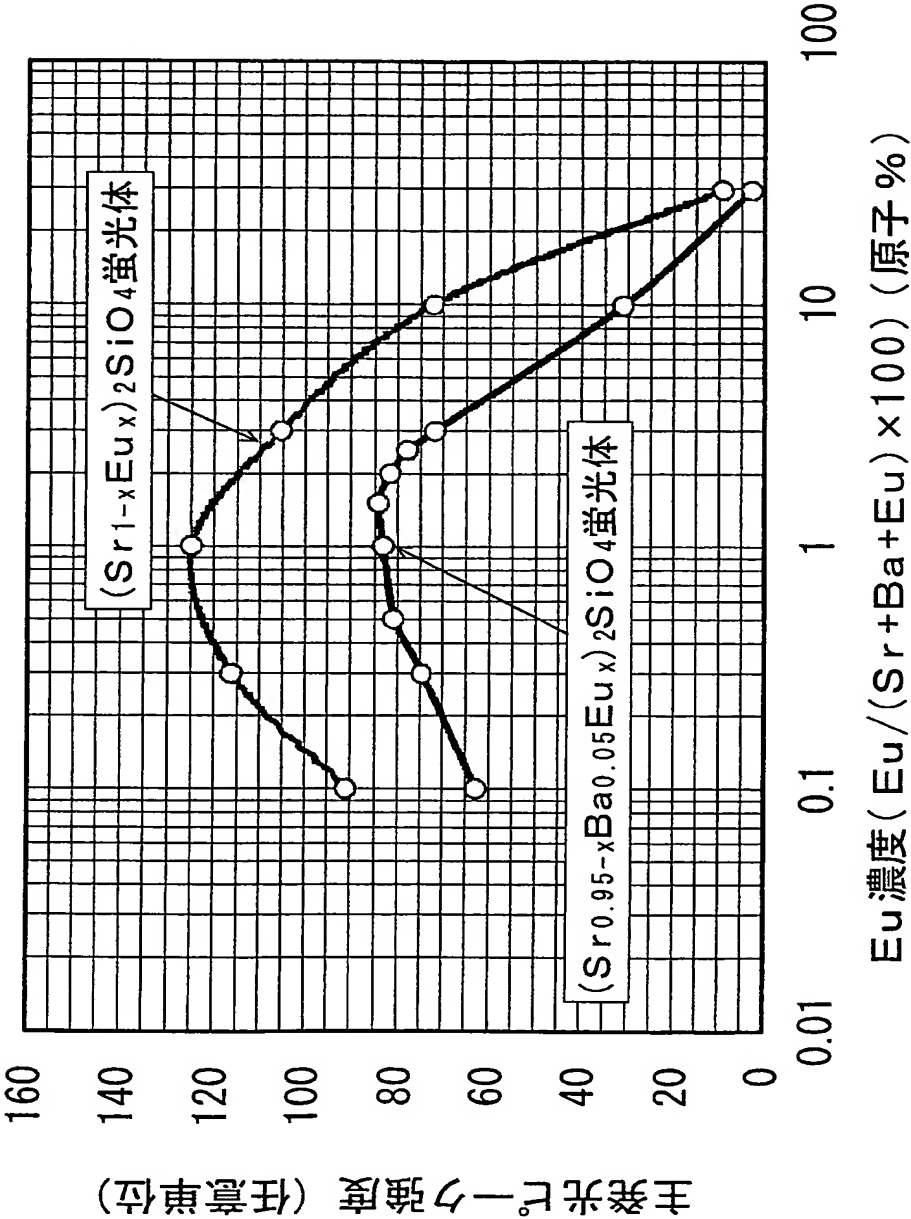


FIG. 44

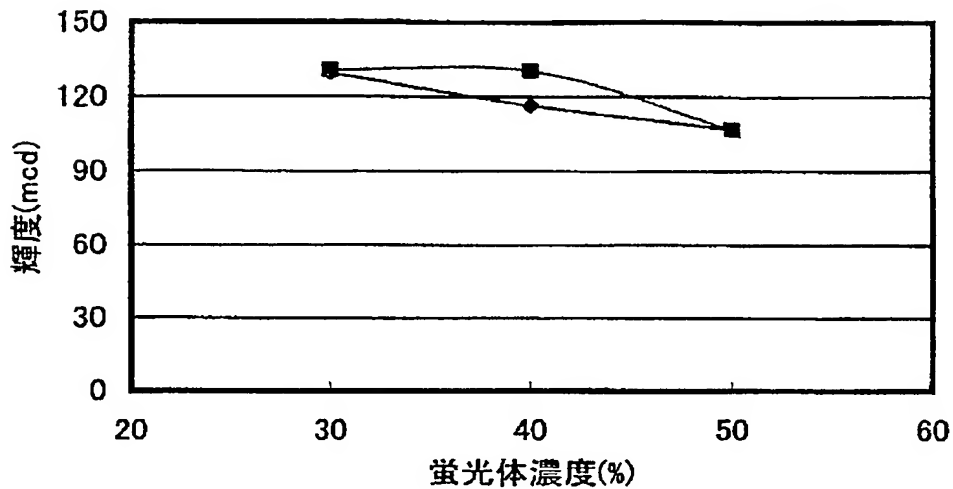
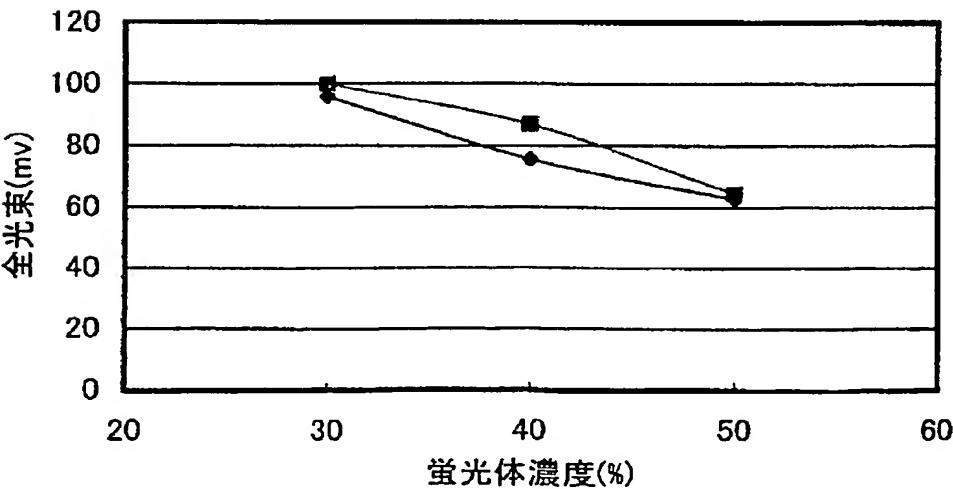


FIG. 45



40/48

FIG. 46

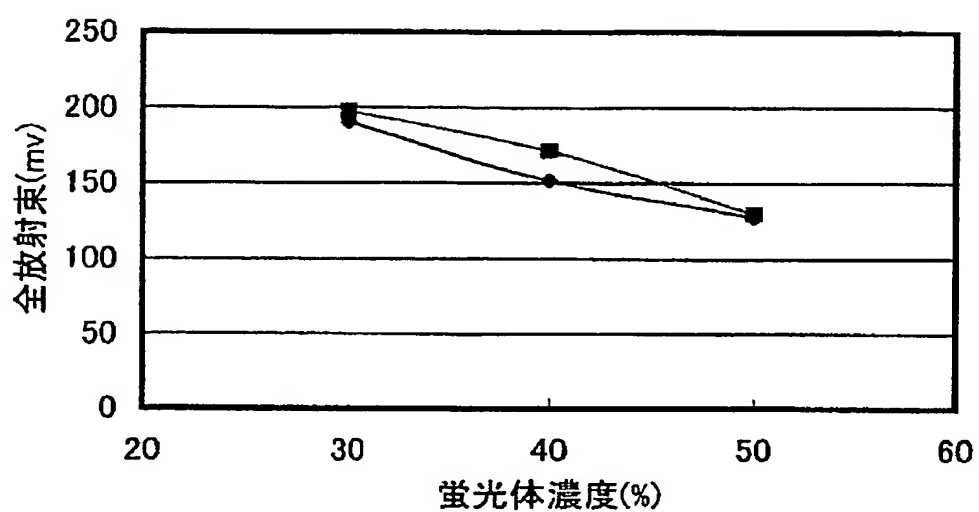
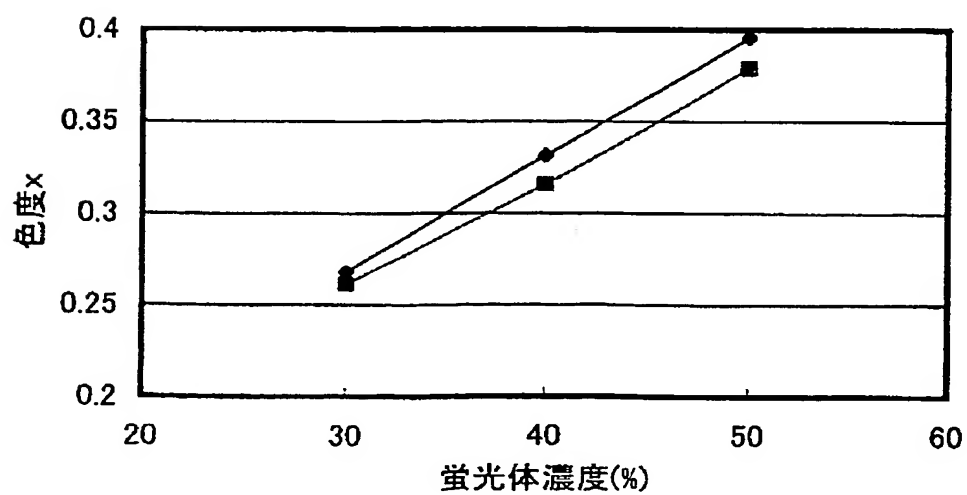


FIG. 47



41/48

FIG. 48

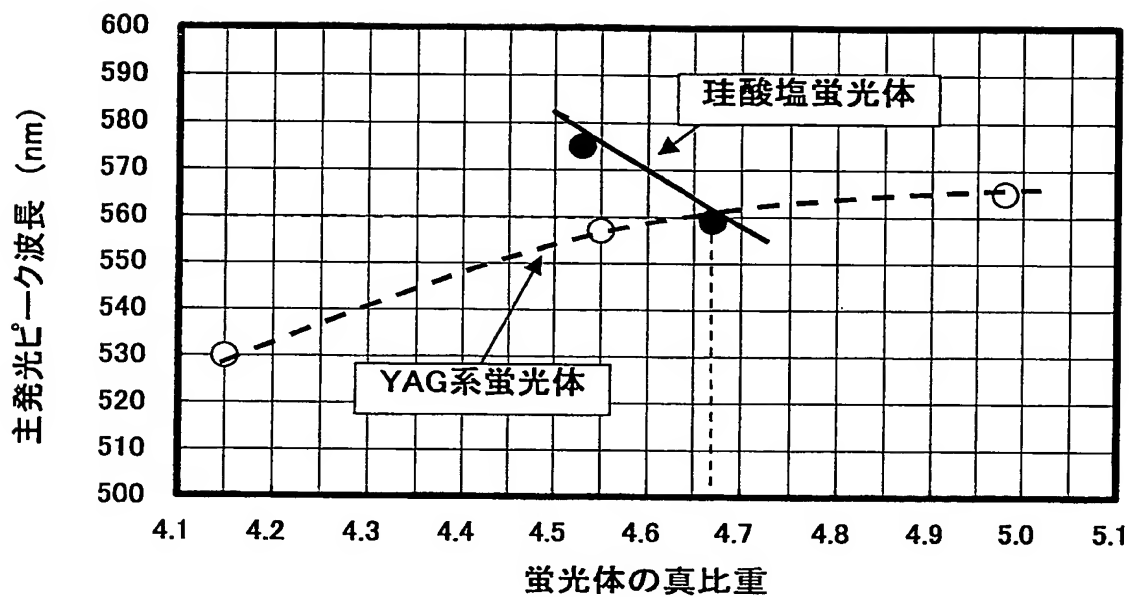


FIG. 49

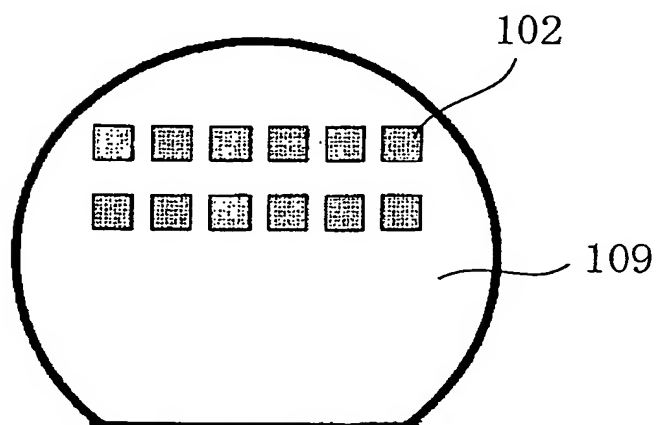


FIG. 50(a)

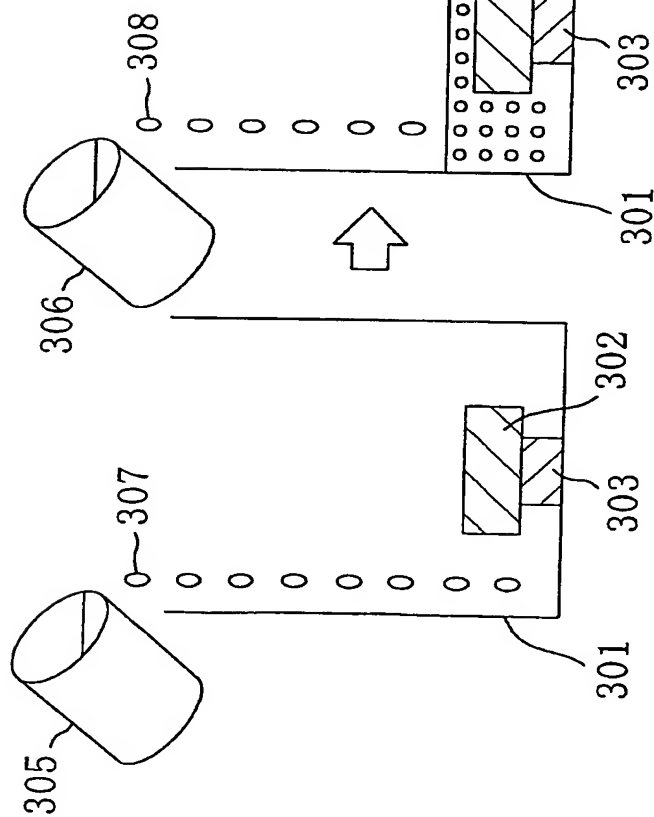


FIG. 50(b)

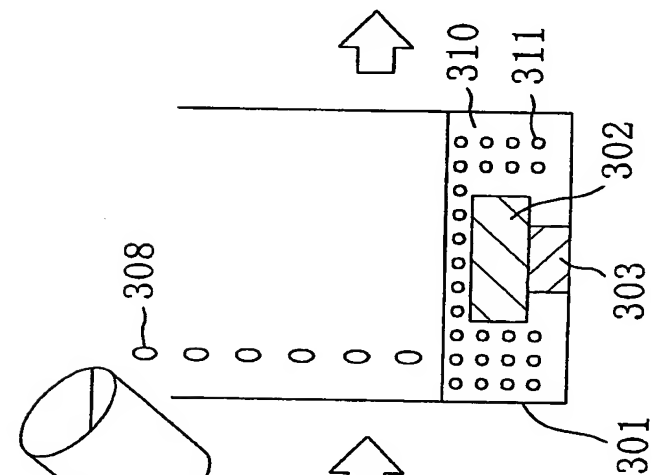


FIG. 50(c)

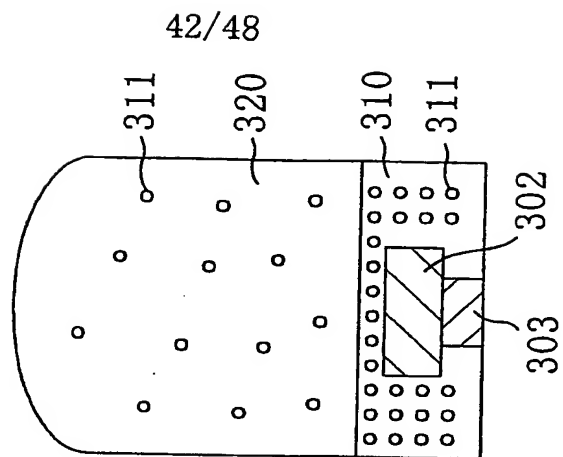


FIG. 51(a)

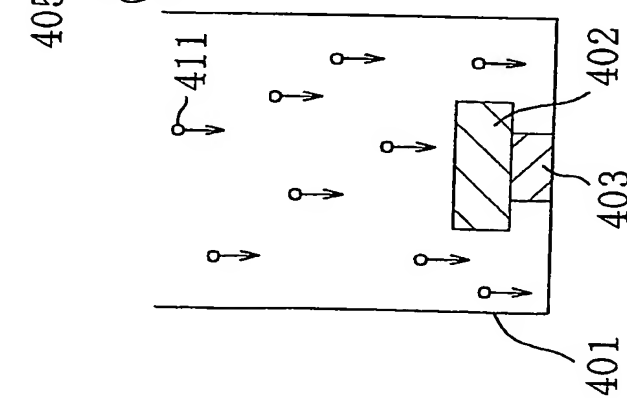


FIG. 51(b)

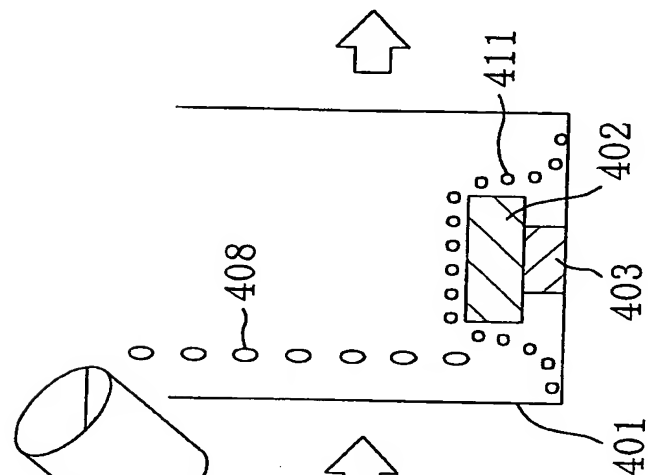
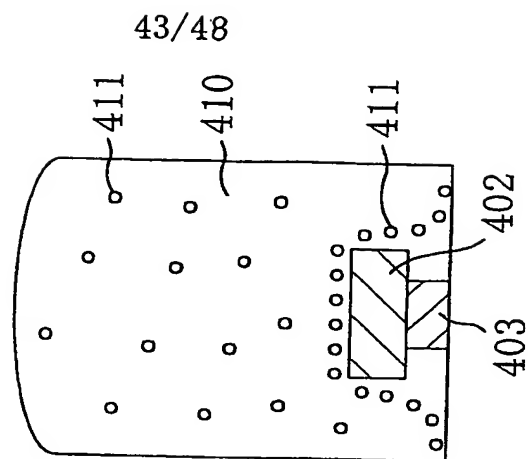
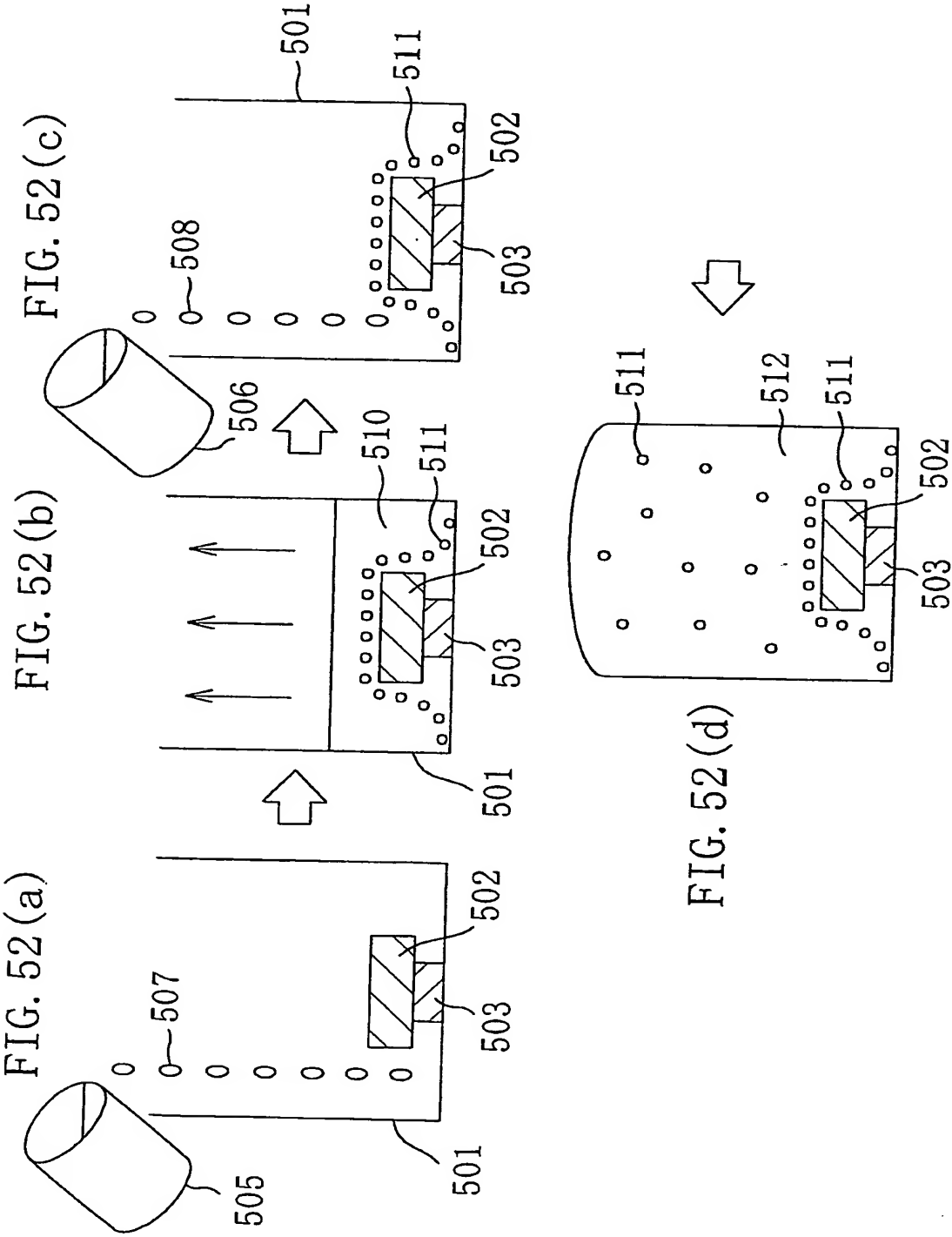


FIG. 51(c)





45/48
FIG. 53

蛍光体の特性一覧表

サンプル No.	組成 (指定値を含む)	Ca置換量 (原子%)	Si置換量 (原子%)	Ba置換量 (原子%)	Eu置換量 (原子%)	Si置換量 (原子%)	Ge置換量 (原子%)	主たる結晶構造	発光ピー波長 (nm)	発光色系	相対発光強度 (%)	色度 X Y	真比重
1	(Ca _{0.98} Eu _{0.02})2SiO ₄	98	0	0	2.0	100	0	単斜晶系	506	緑	41	0.2864 0.4834	—
2	(Ca _{0.85} Eu _{0.15})2SiO ₄	85	15	0	2.0	100	0	斜方晶系	531	緑	20	0.3424 0.4925	—
3	(Ca _{0.65} Eu _{0.35})2SiO ₄	65	35	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	16	0.3768 0.4673	—
4	(Ca _{0.45} Eu _{0.55})2SiO ₄	45	55	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	黄	18	0.4328 0.4532	—
5	(Ca _{0.25} Eu _{0.75})2SiO ₄	25	75	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	黄	28	0.4680 0.4629	—
6	(Sr _{0.985} Eu _{0.015})2SiO ₄	98.5	0.5	0	1.5	100	0	単斜晶系	545	緑	64	0.3562 0.5343	—
7	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	512	緑	35	0.2832 0.4830	—
8	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	540	緑	30	0.3744 0.4918	—
9	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	559	黄	29	0.4193 0.4779	—
10	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	552	黄	42	0.4686 0.4624	—
11	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	578	黄	60	0.4838 0.4701	—
12	(Ba _{0.05} Ca _{0.95})2SiO ₄	95	5	0	2.0	100	0	単斜晶系	575	黄	79	0.4682 0.4969	4.53
13	(Ba _{0.0003} Sr _{0.9997})2SiO ₄	99.97	0.03	0	1.5	100	0	単斜晶系	546	緑	63	0.3594 0.5312	—
14	(Ba _{0.001} Sr _{0.999})2SiO ₄	99.9	0.1	0	1.5	100	0	単斜晶系	546	緑	62	0.3692 0.5269	—
15	(Ba _{0.003} Sr _{0.997})2SiO ₄	99.7	0.3	0	1.5	100	0	単斜晶系	554	黄	49	0.4025 0.5088	—
16	(Ba _{0.01} Sr _{0.99})2SiO ₄	99	1	0	1.5	100	0	単斜晶系	575	黄	51	0.4494 0.4874	—
17	(Ba _{0.03} Sr _{0.97})2SiO ₄	97	3	0	1.5	100	0	単斜晶系	575	黄	55	0.4517 0.4898	—
18	(Ba _{0.24} Sr _{0.76})2SiO ₄	76	24	0	2.0	100	0	斜方晶系	559	黄	86	0.4283 0.5395	4.67
19	(Ba _{0.43} Sr _{0.57})2SiO ₄	57	43	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	120	0.3368 0.6011	—
20	(Ba _{0.62} Sr _{0.38})2SiO ₄	38	62	0	2.0	100	0	斜方晶系	619	緑	163	0.2414 0.6346	—
21	(Ba _{0.81} Sr _{0.19})2SiO ₄	19	81	0	2.0	100	0	斜方晶系	515	緑	151	0.2130 0.6190	—
22	(Ba _{0.98} Sr _{0.02})2SiO ₄	98	2	0	2.0	100	0	斜方晶系	504	緑	168	0.1571 0.5632	—
23	(Ca _{0.19} Eu _{0.81})2SiO ₄	19	81	0	2.0	100	0	斜方晶系	613	緑	93	0.2177 0.4425	—
24	(Ca _{0.38} Eu _{0.62})2SiO ₄	38	62	0	2.0	100	0	斜方晶系	612	緑	59	0.2787 0.4226	—
25	(Ca _{0.57} Eu _{0.43})2SiO ₄	57	43	0	2.0	100	0	斜方晶系	613	緑	41	0.2878 0.4318	—
26	(Ca _{0.76} Eu _{0.24})2SiO ₄	76	24	0	2.0	100	0	斜方晶系	629	緑	28	0.3133 0.4610	—
27	(Ca _{0.19} Sr _{0.81})2SiO ₄	19	81	0	2.0	100	0	斜方晶系	568	黄	60	0.4428 0.5193	—
28	(Sr _{0.84} Eu _{0.16})2SiO ₄	84	16	0	2.0	80	20	斜方晶系	559	黄	4	0.3277 0.4284	—
29	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0.1	100	0	単斜晶系	535	緑	91	0.2546 0.4122	—
30	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0.3	100	0	単斜晶系	534	緑	117	0.2796 0.4711	—
31	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	1.0	100	0	単斜晶系	535	緑	125	0.3191 0.5533	—
32	(Sr _{0.97} Eu _{0.03})2SiO ₄	97	3	0	3.0	100	0	単斜晶系	542	緑	106	0.3445 0.5873	—
33	(Sr _{0.9} Eu _{0.1})2SiO ₄	90	10	0	10.0	100	0	単斜晶系	546	緑	72	0.3738 0.5660	—
34	(Sr _{0.7} Eu _{0.3})2SiO ₄	70	30	0	30.0	100	0	単斜晶系	576	黄	9	0.4663 0.4968	—
35	(Sr _{0.949} Eu _{0.051})2SiO ₄	94.9	5.1	0	0.1	100	0	斜方晶系	559	黄	63	0.3548 0.4577	—
36	(Sr _{0.947} Eu _{0.053})2SiO ₄	94.7	5.3	0	0.3	100	0	斜方晶系	573	黄	75	0.3906 0.4749	—
37	(Sr _{0.945} Eu _{0.055})2SiO ₄	94.5	5.5	0	0.5	100	0	斜方晶系	569	黄	81	0.4092 0.4838	—
38	(Sr _{0.948} Eu _{0.052})2SiO ₄	94.8	5.2	0	1.0	100	0	斜方晶系	578	黄	83	0.4464 0.4929	—
39	(Sr _{0.935} Eu _{0.065})2SiO ₄	93.5	6.5	0	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	85	0.4616 0.4938	—
40	(Sr _{0.938} Eu _{0.062})2SiO ₄	93.8	6.2	0	2.0	100	0	斜方晶系	577	黄	82	0.4697 0.4925	—
41	(Sr _{0.925} Eu _{0.075})2SiO ₄	92.5	7.5	0	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	78	0.4692 0.4930	—
42	(Sr _{0.928} Eu _{0.072})2SiO ₄	92.8	7.2	0	3.0	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4769 0.4881	—
43	(Sr _{0.858} Eu _{0.142})2SiO ₄	85.8	14.2	0	10.0	100	0	斜方晶系	579	黄	31	0.4904 0.4458	—
44	(Sr _{0.668} Eu _{0.332})2SiO ₄	66.8	33.2	0	30.0	100	0	斜方晶系	578	黄	3	0.4023 0.2938	—
45	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	0.5	100	0	斜方晶系	570	黄	78	0.4409 0.4891	—
46	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	1.0	100	0	斜方晶系	570	黄	84	0.4430 0.4971	—
47	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	86	0.4610 0.5009	—
48	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	80	0.4711 0.5003	—
49	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	71	0.4750 0.5007	—
50	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	0.5	100	0	斜方晶系	568	黄	78	0.4214 0.4933	—
51	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	1.0	100	0	斜方晶系	573	黄	78	0.4502 0.5005	—
52	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	78	0.4877 0.5000	—
53	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	75	0.4769 0.4994	—
54	(Ca _{0.15} Sr _{0.85})2SiO ₄	15	85	0	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4743 0.5014	—

FIG. 54

サンプル No.	蛍光体	蛍光体重量 (%)	輝度 (m c d)	全光束 (m v)	全放射束	色度	
						x	y
A	珪酸塩	49.6	125.087	75.318	150.549	0.3504	0.3863
B	珪酸塩	49.8	131.007	77.848	155.445	0.3582	0.3989
C	珪酸塩	50.7	121.547	75.497	149.465	0.3493	0.3927
D	YAG	7.4	171.5	110.465	243.2	0.3167	0.3436
E	YAG	9.8	178.347	104.841	237.8	0.3577	0.3899
F	珪酸塩	49.9	106.9867	62.734	127.5747	0.3954	0.4368
G	珪酸塩	40.0	116.4667	75.562	151.546	0.3314	0.3633
H	珪酸塩	30.1	129.46	95.76	190.5233	0.2677	0.2816
I	珪酸塩	50.3	106.9333	64.4753	129.616	0.3791	0.4221
J	珪酸塩	40.0	130.3533	86.802	171.4407	0.3159	0.3495
K	珪酸塩	30.0	130.6667	99.8687	197.8747	0.2611	0.274

(数値は、平均値)

FIG. 55

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
蛍光体重量%	28.75916579	29.80932415	29.25678333
アエロジル輝度(%)		0.570473617	1.113535297
輝度	143.66	124.725	136.5
色度 (x / y)	0.2728/0.2876	0.3043/0.3254	0.3068/0.3331
全光束	107.552	87.1425	96.386
全放射束	214.402	175.1425	192.506
輝度 σ	8.4512	9.5224	5.6546
色度 x σ	0.0057	0.0047	0.0017
全光束 σ	8.3984	8.5043	3.7828
全放射束 σ	14.3229	14.1296	7.9054

48/48

FIG. 56

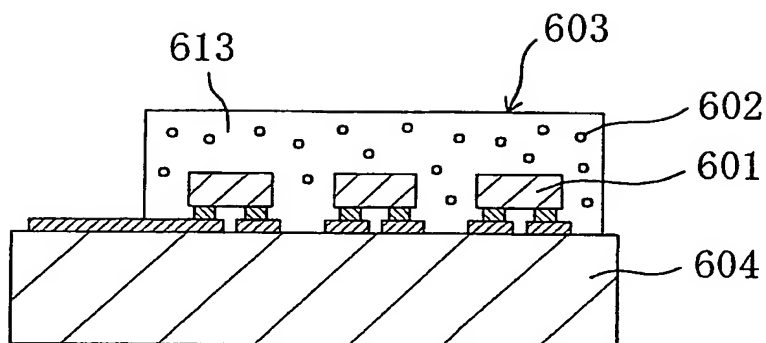
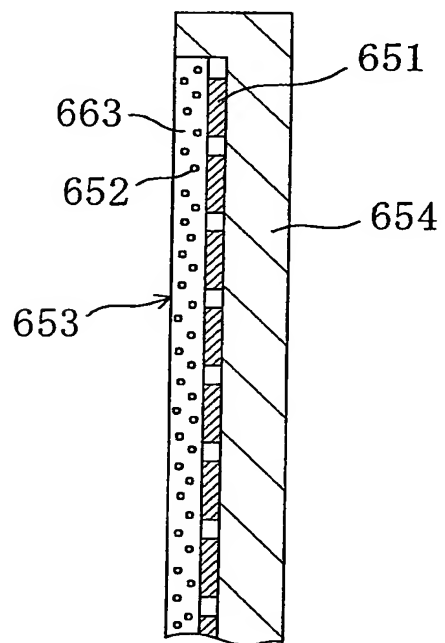


FIG. 57



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/00-11/89, C08J5/00-5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-15817 A (Matsushita Electronics Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; all drawings; Par. Nos. [0064] to [0065] (Family: none)	1-7, 9-21, 23-33, 8, 22
Y	JP 2000-31547 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), Figs. 1 to 4; Par. No. [0018] (Family: none)	22, 33, 9-12, 26-28
Y	JP 2001-228809 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Par. Nos. [0015], [0028] & US 2001/19240 A1	1-37, 44-48

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 03 December, 2002 (03.12.02)

 Date of mailing of the international search report
 17 December, 2002 (17.12.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-345152 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-37, 44-48
Y	JP 2000-17257 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-37, 44-48
Y	JP 2001-148516 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text; all drawings (Family: none)	35-37
Y	WO 98/12757 A1 (Siemens AG), 26 March, 1998 (26.03.98), & DE 19638667 A & EP 862794 A Abstract & JP 11-500584 A & BR 9706787 A & CN 1228873 A & US 6066861 A1	35, 36
Y	JP 2000-147766 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Par. No. [0023] (Family: none)	34-37
Y	JP 60-177028 A (Nippon Oil Seal Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 September, 1985 (11.09.85), Full text; all drawings (Family: none)	38
Y	JP 2000-349346 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Figs. 4 to 6 (Family: none)	39
Y	JP 2000-228544 A (Sharp Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Fig. 4 (Family: none)	39
Y	JP 2001-196639 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	40, 44
Y	JP 11-233831 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 August, 1999 (27.08.99), Par. Nos. [0017] to [0019] (Family: none)	38-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-145519 A (Toshiba Corp.), 28 May, 1999 (28.05.99), Fig. 19 & US 6340824 B1	22, 33, 44
Y	JP 2000-150966 A (Matsushita Electronics Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Par. No. [0034] (Family: none)	45, 47
Y	JP 11-87778 A (Toshiba Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), Par. No. [0039] & US 6340824 B1	45-47
Y	JP 2000-87030 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0051] (Family: none)	48
Y	JP 10-77468 A (Kasei Optonix, Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Full text; all drawings & TW 406126 B	37, 48

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L33/00, C09K11/59

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L33/00, C09K11/00 - 11/89,
C08J5/00 - 5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1965-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2002
日本国実用新案登録公報	1996-2002
日本国登録実用新案公報	1994-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-15817 A (松下電子工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 段落0064-0065 2001. 01. 19	1-7, 9-21, 23-33 8, 22
Y	JP 2000-31547 A (スタンレー電気株式会社) 図1-4 (ファミリーなし) 段落0018 2000. 01. 28	22, 33 9-12, 26-28
Y	JP 2001-228809 A (富士写真フイルム株式会社) & US 2001/19240 A1 段落0015, 0028 2001. 08. 24	1-37, 44-48

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-345152 A(日亜化学工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図	2000. 12. 12	1-37, 44-48
Y	JP 2000-17257 A (日亜化学工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図	2000. 01. 18	1-37, 44-48
Y	JP 2001-148516 A(日亜化学工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図	2001. 05. 29	35-37
Y	WO 98/12757 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) & DE 19638667 A & EP 862794 A Abstract & JP 11-500584 A & BR 9706787 A & CN 1228873 A & US 6066861 A1	1998. 03. 26	35, 36
Y	JP 2000-147766 A(大日本印刷株式会社) (ファミリーなし) 段落0023	2000. 05. 26	34-37
Y	JP 60-177028 A (日本オイルシール工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図	1985. 09. 11	38
Y	JP 2000-349346 A(サンケン電気株式会社) (ファミリーなし) 図4-6	2000. 12. 15	39
Y	JP 2000-228544 A(シャープ株式会社) (ファミリーなし) 図4	2000. 08. 15	39
Y	JP 2001-196639 A(三洋電機株式会社) (ファミリーなし) 段落0012-0016	2001. 07. 19	40, 44
Y	JP 11-233831 A (日亜化学工業株式会社) (ファミリーなし) 段落0017-0019	1999. 08. 27	38-43
Y	JP 11-145519 A (株式会社東芝) & US 6340824 B1 図19	1999. 05. 28	22, 33, 44
Y	JP 2000-150966 A(松下電子工業株式会社) (ファミリーなし) 段落0034	2000. 05. 30	45, 47
Y	JP 11-87778 A (株式会社東芝) & US 6340824 B1 段落0039	1999. 03. 30	45-47
Y	JP 2000-87030 A (松下電器産業株式会社) (ファミリーなし) 段落0051	2000. 03. 28	48

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-77468 A (化成オプトニクス株式会社) 1998. 03. 24 & TW 406126 B 全文全図	37, 48